

THÈSE

PRESENTÉE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS
POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR-INGENIEUR
PAR

Jean-Bernard GOLDEN

INGENIEUR I.N.S.A.
INGENIEUR E.N.S.P.M.

Sujet de la thèse :

ETUDE CINETIQUE DES REACTIONS DE SULFONATION
ET DE DESULFONATION EN MILIEU SULFURIQUE CONCENTRE
DANS LE CAS DES META ET PARA-XYLENES

Soutenue le 11 mai 1971 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE. Président

*F. COUSSEMANT
M. M. HELLIN.* } *Examineurs*

THÈSE

PRESENTÉE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS
POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR-INGENIEUR
PAR

Jean-Bernard GOLDEN

INGENIEUR I.N.S.A.
INGENIEUR E.N.S.P.M.

Sujet de la thèse :

**ETUDE CINETIQUE DES REACTIONS DE SULFONATION
ET DE DESULFONATION EN MILIEU SULFURIQUE CONCENTRE
DANS LE CAS DES META ET PARA-XYLENES**

Soutenue le 11 mai 1971 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE. . . . Président

*F. COUSSEMANT
M. M. HELLIN.* } *Examineurs*



J'exprime à Monsieur le Professeur P. LAFFITTE toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à cette recherche.

Ce travail a été effectué dans le cadre de l'Institut Français du Pétrole au laboratoire du Centre d'Etudes Supérieures de Raffinage et de Génie Chimique sous la direction de Monsieur le Professeur F. COUSSEMANT et de Monsieur M. HELLIN auxquels je suis heureux d'exprimer toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude pour les conseils utiles et nombreux qu'ils m'ont prodigués, pour l'aide précieuse qu'ils m'ont fournie dans l'élaboration de cette thèse et pour leur importante contribution à ma formation de chercheur.

J'exprime également mes remerciements :

- A Monsieur P. NAFFA pour la part active qu'il a prise au début de cette recherche ;

- Aux ingénieurs et aux techniciens du laboratoire et à mes camarades de thèse dont les conseils, critiques constructives et la sympathie m'ont aidé à mener à bien ce travail ;

- A l'Institut Français du Pétrole pour la bourse d'Etudes qu'il m'a accordée et les moyens qu'il a mis à ma disposition.

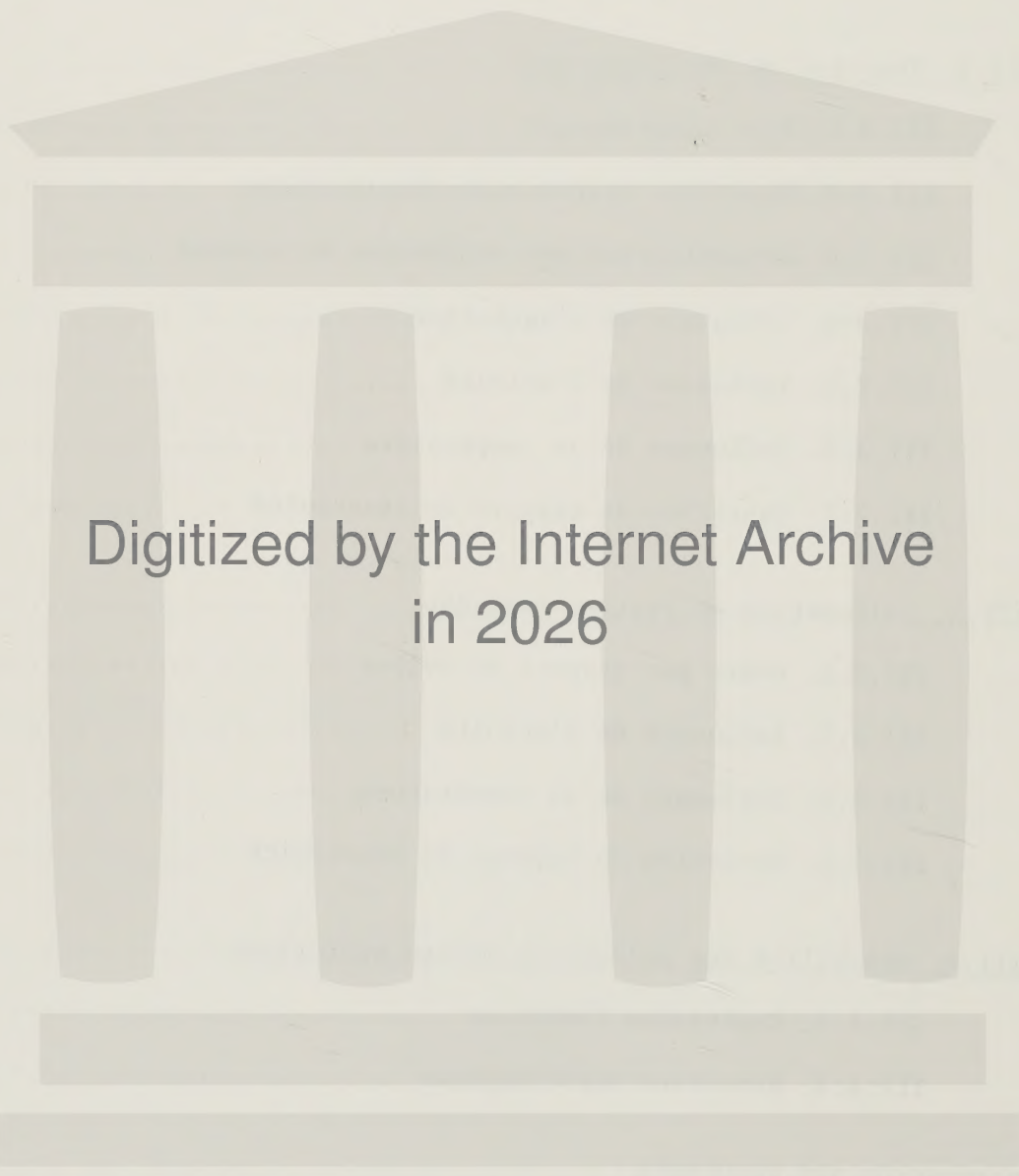
SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	Page
I. <u>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	9
I.1. <u>Sulfonation des hydrocarbures aromatiques</u>	9
I.2. <u>Désulfonation des acides arylsulfoniques</u>	12
I.3. <u>Sulfonation des xylènes. Désulfonation des acides xylène-sulfoniques</u>	14
II. <u>METHODE EXPERIMENTALE</u>	
II.1. <u>Mode d'étude cinétique</u>	15
II.1.1. Sulfonation en système hétérogène	15
II.1.2. Sulfonation en système homogène	15
II.2. <u>Obtention des m. et p-xylènes et de leurs acides sulfoniques</u>	16
III. <u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	
III.1. <u>Sulfonation en système hétérogène</u>	17
III.1.1. Nature des produits formés	17
III.1.2. Influence de l'agitation	18
III.1.3. Localisation de la réaction	18
III.1.4. Formes de l'équation de vitesse	21
III.1.5. Ordre par rapport au m-xylène	21
III.1.6. Ordre par rapport au p-xylène	24
III.1.7. Détermination des constantes de vitesse	26

	Page
III.1.8. Influence de la température	28
III.1.9. Influence de la température	28
III.1.10. Variation du rapport de réactivité	32
<u>III.2. Réaction de désulfonation</u>	35
III.2.1. Fait expérimental	35
III.2.2. Equilibre sulfonation-désulfonation	35
III.2.3. Détermination des constantes de vitesse	36
III.2.4. Influence de l'agitation	40
III.2.5. Influence de l'acidité	42
III.2.6. Influence de la température	44
III.2.7. Variation du rapport de réactivité	44
<u>III.3. Sulfonation en système homogène</u>	47
III.3.1. Ordre par rapport au xylène	47
III.3.2. Influence de l'acidité	52
III.3.3. Influence de la température	54
III.3.4. Variation du rapport de réactivité	56
<u>III.4. Solubilité des xylènes en milieu sulfurique</u>	57
III.4.1. Expression théorique	57
III.4.2. Résultats expérimentaux	57

IV. DISCUSSION DES RESULTATS

<u>IV.1. Réaction de sulfonation</u>	59
IV.1.1. Influence de l'acidité	59
IV.1.2. Influence de la température	64



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556011_0023

IV.2. Réaction de désulfonation : influence de l'acidité	69
IV.2.1. Corrélation avec le mécanisme de la réaction de sulfonation	69
IV.2.2. Interprétation suivant un mécanisme A_1	76
V. <u>CONCLUSION</u>	83
VI. <u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	85
VI.1. Préparation de l'acide m-xylène-4-sulfonique et p-xylène-2-sulfonique	85
VI.2. Purification des xylènes	85
VI.3. Préparation des solutions sulfuriques aqueuses	87
VI.4. Méthodes expérimentales de l'étude cinétique	87
VI.4.1. Système hétérogène	87
VI.4.2. Système homogène	89
VII. <u>PARTIE ANNEXE</u>	91
VII.1. Composition et propriétés thermodynamiques de l'acide sulfurique aqueux	91
VII.1.1. Spectroscopie Infrarouge	91
VII.1.2. Spectroscopie Raman	91
VII.1.3. Travaux de Wyatt	93
VII.1.4. Etat du proton en solution sulfurique aqueuse	95
VII.1.5. Propriétés thermodynamiques des solutions sulfuriques aqueuses	97
VII.1.6. Tableaux des valeurs	97
VII.2. Calcul des activités des entités sulfonantes	101
VII.2.1. Première méthode	101

VII.2.2. Seconde méthode	102
--------------------------------	-----

VII.2.3. Variation avec la température des activités des entités sulfonantes	106
--	-----

BIBLIOGRAPHIE	109
---------------	-----

INTRODUCTION GENERALE

Les xylènes (diméthylbenzènes) sont obtenus presque exclusivement à partir du pétrole par reforming catalytique du naphta. On sépare la fraction aromatique du réformat par extraction au solvant. Par exemple le procédé Udex, qui utilise l'éthylène glycol, donne un mélange benzène, toluène, xylènes dont on sépare facilement le benzène et le toluène par distillation fractionnée. Il reste alors le mélange d'aromatiques en C_8 formé des trois xylènes et de l'éthylbenzène. Leur distribution moyenne est donnée dans le tableau I.

TABLEAU I

DISTRIBUTION MOYENNE DES HYDROCARBURES EN C_8
EN PROVENANCE DU REFORMING CATALYTIQUE

HYDROCARBURE	% MOLAIRES
ETHYLBENZENE	8 - 20
O - XYLENE	18 - 25
M - XYLENE	40 - 55
P - XYLENE	15 - 20

Les xylènes peuvent être utilisés tels quels en mélange, soit dans les peintures comme solvants, soit pour la fabrication des essences d'aviation (un des débouchés les plus importants). Mais il est aussi nécessaire de les séparer en leurs isomères en vue de leur utilisation comme intermédiaires chimiques. Dans le tableau II, on a cité quelques emplois des xylènes.

TABEAU II

EMPLOIS DES XYLENES ET DE L'ETHYLBENZENE

P - XYLENE	Isomère le plus demandé. Acide téréphtalique pour fibres polyester, films. Polymère de l'Union Carbide sous le nom de Parylène.
O - XYLENE	Fabrication de l'anhydride phtalique, en compétition avec le naphthalène.
M - XYLENE	Fabrication d'acide isophtalique, mais demande bien inférieure. Solvant à bas prix.
ETHYL-BENZENE	Source de styrène, mais compétition avec le procédé Benzène + Ethylène $\longrightarrow$ Styrène (91,5 % de la production aux U. S. A.)

Le m-xylène est actuellement le moins noble des trois isomères, il n'en est pas moins le plus abondant.

Les méthodes purement physiques de séparation des xylènes découlent directement de leurs caractéristiques physiques (1). Ces dernières sont rassemblées dans le tableau III.

TABLEAU III

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES HYDROCARBURES EN C₈

Composé	d_4^{20}	n_D^{20}	E°C sous 1 atmosphère	F°C
M - XYLENE	0,8648	1,4972	139,03	- 48,10
P - XYLENE	0,8615	1,4960	138,31	+ 13,02
O - XYLENE	0,8805	1,5047	144,31	- 25,3
ETHYLBENZENE	0,8662	1,4960	136,10	- 94

Par distillation fractionnée, on ne peut séparer que l'éthylbenzène et l'orthoxylène, car les m. et p. xylènes ont des points d'ébullition trop voisins. Cependant la séparation de l'éthylbenzène ne peut avoir lieu que par superfractionnement, car son point d'ébullition n'est inférieur que de 2,2°C à celui du p-xylène. Aux U. S. A. une société, la Cosden Petrole Corporation la réalise en utilisant une colonne de 350 plateaux. De même l'ensemble m. et p. xylènes est séparé de l'orthoxylène en utilisant une colonne de 150 plateaux. On obtient ainsi de l'orthoxylène à 98 % de pureté.

La plupart des procédés commerciaux de séparation des xylènes utilisent la cristallisation qui permet de séparer le paraxylène du métaxylène : en effet le système m. p. xylènes forme un eutectique de point de fusion - 57°C contenant 12 % poids de paraxylène. La figure 1 montre que le refroidissement d'un mélange m.p. xylènes de teneur maximum 88 % poids en m-xylène conduit à un mélange liquide + cristaux de p-xylène. La présence des autres isomères abaisse le point de fusion et diminue la proportion de p-xylène dans l'eutectique. On obtient par exemple 10 % de p-xylène à - 85°C.

La séparation du p-xylène par cristallisation étagée a fait l'objet de différentes licences. Par exemple la société Phillips Petroleum a mis au point un procédé de cristallisation à courant continu et a dû résoudre pour cela de difficiles problèmes de transfert de chaleur et de matières. Par ailleurs refroidir à basse température est une forme coûteuse de fourniture d'énergie, l'atteinte de l'équilibre est lente et l'efficacité des étages basse. De son côté, l'Institut Français du Pétrole (2) a réalisé un procédé de purification en continu par cristallisation et lavage du paraxylène : le transfert de chaleur s'effectue par contact direct et à contre-courant entre la solution mère et un liquide de refroidissement immiscible. On obtient ainsi du paraxylène titrant 99,8 % de pureté.

Après ces procédés purement physiques, on envisagera des procédés chimiques et principalement le procédé de sulfonation qui s'applique particulièrement à la séparation du m-xylène. Il est basé sur le fait que le m-xylène est plus facilement sulfoné que les autres isomères, et que l'acide m-xylène-sulfonique obtenu peut être hydrolysé sélectivement pour redonner l'hydrocarbure. Les brevets connus, environ une vingtaine, diffèrent soit par l'agent de sulfonation employé, soit par les conditions opératoires (température, concentration en acide, rapport des phases et temps de contact).

AGENTS DE SULFONATION

- L'acide sulfurique H_2SO_4 est le plus couramment employé. Les concentrations varient de 50 à 100 % poids, les températures de réaction entre 20 et 80°C.
- L'acide sulfurique fumant.
- L'acide chlorosulfonique $ClSO_3H$ à 10 - 15°C (3) ou le mélange $ClSO_3H + H_2SO_4$ à 85 % (4).
- L'anhydride sulfurique SO_3 sous différentes formes : liquide, dissous dans un solvant, ou gazeux (pur ou dilué par un gaz inerte).
- Le complexe dioxanne - SO_3 à 20°C.

FACILITES DE SULFONATION

- Elle dépend de l'isomère : $m > o > p$
- Elle dépend de la concentration en acide sulfurique. D'après Bourjol (5), la concentration en acide sulfurique à partir de laquelle la sulfonation cesse à 50 - 55°C est 82,8 % poids pour le p-xylène, 80,7 % pour l'o-xylène et 77 % pour le m-xylène. On pourrait donc ne sulfoner que le m-xylène en utilisant de l'acide sulfurique à 80,7 %, mais en pratique les quantités d'acide employées seraient trop considérables.

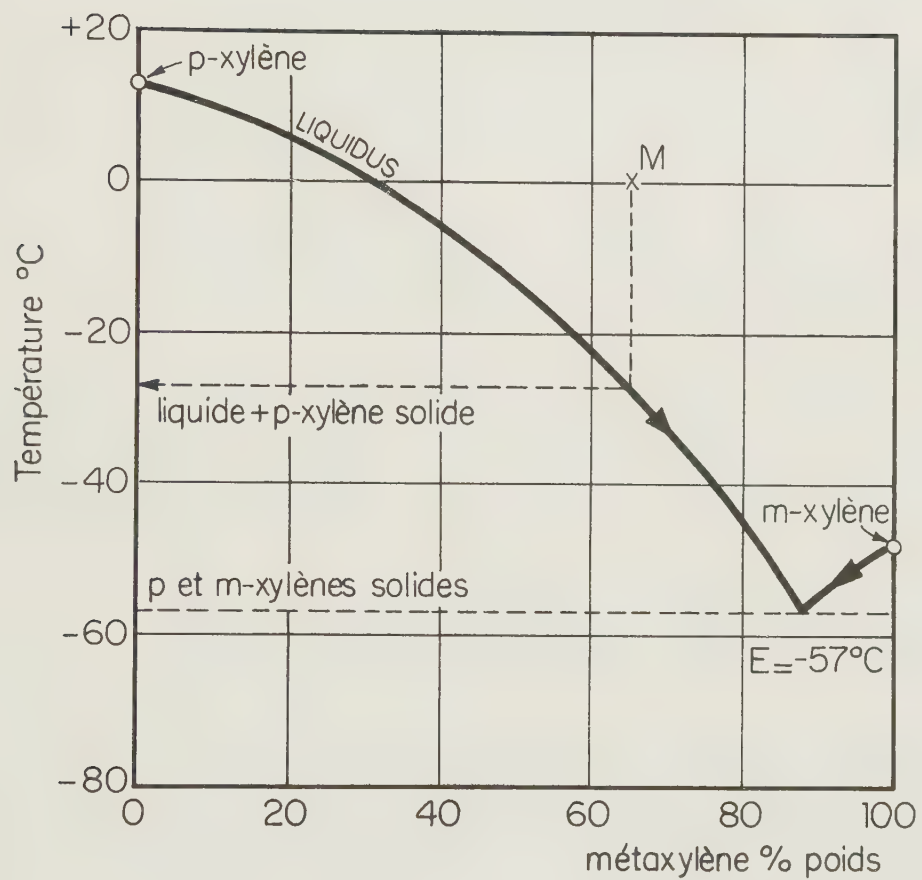


Fig.1. DIAGRAMME D'EQUILIBRE DU MELANGE
META-PARAXYLENE

TECHNIQUES DE SULFONATION (6) A (12)

- Sulfonation complète du métaxylène et partielle du paraxylène. Elle est suivie d'une hydrolyse sélective par distillation à la vapeur d'eau pour obtenir une première coupe riche en m-xylène et une seconde coupe riche en p-xylène, laquelle est soit refroidie pour séparer les cristaux de p-xylène, soit resulfonée et de nouveau hydrolysée (donc une sorte de sulfonation et d'hydrolyse fractionnées).
- Sulfonation complète du métaxylène et du paraxylène. Une hydrolyse partielle donne alors le m-xylène. Le résidu est refroidi pour séparer l'acide p-xylène-sulfonique qui est hydrolysé ensuite en p-xylène.
- Sulfonation des xylènes ortho et para dans des conditions favorisant l'hydrolyse de l'acide m-xylène-sulfonique formé, de sorte que le m-xylène est récupéré en fin de réaction.

L'objet de cette thèse est précisément l'étude cinétique de la réaction de sulfonation des m. et p-xylènes par l'acide sulfurique aqueux de concentration inférieure à 95 % poids, ainsi que celle de la réaction de désulfonation des acides m. et p-xylène-sulfoniques dans ce même milieu. L'intérêt de cette étude est multiple :

- au point de vue cinétique, le mécanisme de la réaction de sulfonation, de même d'ailleurs que celui de la réaction de désulfonation, encore très discuté, mérite de ce fait des études supplémentaires.
- au point de vue industriel il serait intéressant d'envisager la réaction de sulfonation comme étape préliminaire de la séparation des xylènes par cristallisation fractionnée. En effet, la sulfonation préalable d'une charge de cristallisation, dans des conditions déterminées d'acidité, de température et de temps de contact, enrichit cette charge en paraxylène, ce qui techniquement ne peut être que bénéfique pour l'étape suivante. Pour fixer les idées, on citera l'exemple du procédé I.F.P. de séparation des xylènes par cristallisation et lavage du paraxylène: lorsqu'on récupère l'orthoxylène par distillation de la charge (13), la fraction pondérale de paraxylène se trouve ainsi augmentée, ce qui conduit à des modifications favorables des conditions opératoires de cristallisation :

a - température de la charge - 25°C au lieu de - 30°C

b - température d'introduction du liquide réfrigérant
- 75°C au lieu de - 80°C

c - taux de liquide réfrigérant 0,70 au lieu de 0,78

- les acides arylsulfoniques sont des produits industriels importants, soit en tant que tels, soit comme intermédiaires pour la synthèse d'autres produits chimiques. Le tableau IV (14) cite quelques hydrocarbures aromatiques d'intérêt majeur pour le raffineur, ainsi que les sulfonates obtenus (ou les espèces impliquant les sulfonates comme intermédiaires) et les emplois pour de tels produits.

TABLEAU IV

PRODUITS OBTENUS PAR SULFONATION
D'HYDROCARBURES AROMATIQUES D'ORIGINE PETROLIERE

HYDROCARBURE	PRODUIT FINAL	EMPLOI
Benzène	Phénol, résorcinol	Plastiques, Chimie de synthèse
Toluène	Crésols, saccharine	Plastiques, pharmacie
Xylènes	Sulfonates	Agent de solubilisation
Dodécylbenzène	Sulfonates	Détergent
Fraction lubrifiante	Sulfonates solubles dans l'huile	Agent émulsifiant, prévention de la rouille
Polystyrène	Sulfonates	Résine échangeuse d'ions. Agent de tannage

Le travail effectué à porté d'une part sur la sulfonation par l'acide sulfurique aqueux des m. et p-xylènes en système hétérogène et en système homogène ; on a étudié l'influence de divers facteurs dont les principaux sont la température et l'acidité. D'autre part par suite de la réversibilité de la réaction de sulfonation des aromatiques, on a pu étudier aussi la désulfonation des acides arylsulfoniques correspondants.

Après un rappel des principales données de la littérature, et une description des méthodes expérimentales utilisées, on exposera les résultats cinétiques obtenus et on en discutera ensuite les conséquences en ce qui concerne les mécanismes réactionnels tels qu'ils sont connus actuellement et les applications que l'on peut en tirer.

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. SULFONATION DES HYDROCARBURES AROMATIQUES

La sulfonation des composés aromatiques par l'acide sulfurique aqueux conduit à la formation d'acides sulfoniques comme seuls produits de réaction. Des études cinétiques de ce type de sulfonation ont été menées soit dans des solvants tels que le nitrobenzène (15) (16) (17) (18), le diméthylsulfate (19), soit sans solvant.

La sulfonation du benzène et d'une série de ses dérivés dans le nitrobenzène comme solvant a été étudiée par Hinshelwood et ses collaborateurs (15) ; ils concluent que la réaction est réversible et que l'espèce sulfonante est SO_3H^+ . Cependant cette réversibilité a été mise en doute par Kachurin et Spryskov (16), (17) qui, réétudiant la cinétique de la sulfonation du benzène par l'acide sulfurique à 99,5 - 99,9 % dans le nitrobenzène comme solvant, ont été amenés à conclure que la vitesse de sulfonation est reliée aux concentrations des diverses espèces présentes dans le milieu réactionnel par l'expression :

$$v = k \frac{[\text{C}_6\text{H}_6] [\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{HSO}_4^-] [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad [1]$$

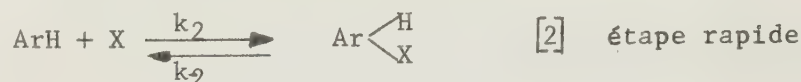
L'espèce sulfonante serait ici $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Cette expression est semblable à celle obtenue par Kaandorp, Kort et Cerfontain (20) (21) (22) (23) pour la sulfonation du benzène et du chlorobenzène par l'acide sulfurique aqueux de concentration 80 - 95 % poids.

Hughes et Davenport (18) ont réalisé la sulfonation du toluène et de l'orthoxylène par un excès constant d'acide sulfurique à 95 - 99 % dans le nitrobenzène et sont arrivés à la conclusion que le trioxyde de soufre SO_3 ou l'une de ses formes solvatées par H_2SO_4 était l'espèce sulfonante active dans ce système réactionnel.

Plus nombreuses sont les études cinétiques de la sulfonation par l'acide sulfurique aqueux sans solvant qui, en très large excès, agit à la fois comme réactif et comme milieu réactionnel.

Les études faites avant 1940 sur le p-nitrotoluène (24), l'antraquinone (25), et la benzanthrone (26) sont d'un intérêt limité.

Cowdrey et Davies (27) ont étudié la sulfonation du p-nitrotoluène par l'acide sulfurique à 92 - 99 % poids. Ils expliquent leurs résultats par la séquence de réactions suivantes :



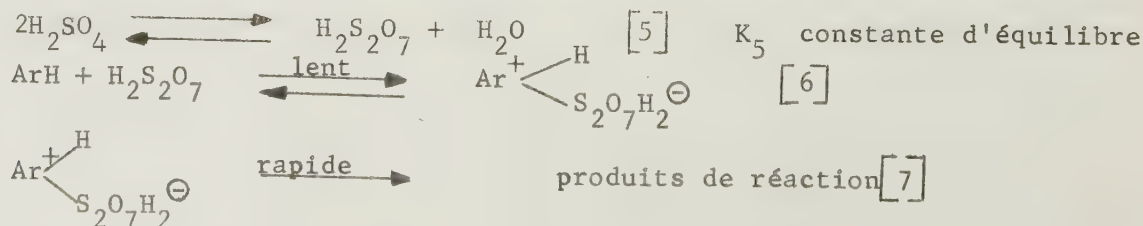
La forme $\text{X} = \text{SO}_3(\text{H}_2\text{SO}_4)$ n'est pas exclue non plus. Cependant dans leurs arguments, Cowdrey et Davies ne tiennent pas compte du fait, récemment établi (28) (29) que la concentration de l'espèce H_2SO_4 varie considérablement dans l'intervalle 92 - 99 % poids d'acide sulfurique.

La sulfonation du benzène en système homogène a été étudiée pour la première fois par Gold et Satchell (30) dans l'acide sulfurique à 78 - 88 % poids par application d'une méthode de dilution isotopique. Leurs données expérimentales diffèrent d'une manière significative de celles de Kilpatrick et Meyer (31) et de Kaandorp, Cerfontain et Sixma (20) (21) qui, par contre, s'accordent de manière satisfaisante. Il faut aussi signaler que les données de protodéutération pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$ de Gold et Satchell (32) ont été mises en doute par Eaborn et Taylor (33).

Kilpatrick et ses collaborateurs ont étudié la cinétique de la sulfonation du benzène (31) et de quelques méthylbenzènes (34) (35) (36). Pour le benzène, la constante de vitesse dans l'intervalle 86 - 92 % poids d'acide sulfurique est reliée à l'activité de l'eau $a_{\text{H}_2\text{O}}$ et à la concentration de l'espèce H_2SO_4 , notée $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{sp}}$ par l'équation

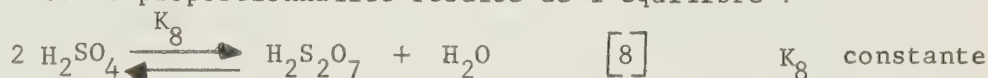
$$\frac{d[\text{ArSO}_3\text{H}]}{dt} = - \frac{d[\text{ArH}]}{dt} = \frac{k \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{sp}}^2 [\text{ArH}]}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \times F \quad [4]$$

F est un rapport de coefficients d'activité supposé invariable sur un faible intervalle d'acidité. L'espèce sulfonante pourrait être soit SO_3 ou HSO_3^+ avec respectivement H_2SO_4 et HSO_4^- comme bases intervenant dans l'étape d'expulsion du proton de l'intermédiaire. -Schéma déjà proposé par Cowdrey et Davies (27) - soit $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ qui se fixe sur l'aromatique dans une première étape lente, l'expulsion du proton intervenant ensuite relativement vite :



Kaandorp, Cerfontain et Sixma (20) ont étendu cette étude au benzène entre 78 et 98 % poids d'acide sulfurique et étudié l'effet de l'addition de bisulfate de sodium. Par comparaison des basicités et des concentrations des diverses espèces présentes dans l'acide sulfurique aqueux (28) (29) et dans l'oleum faible, ces auteurs furent les premiers à postuler que la base effective dans l'expulsion du proton de l'intermédiaire était HSO_4^- , et non H_2SO_4 , base beaucoup plus faible, l'étape de transfert du proton n'étant probablement pas limitative de la vitesse. Plus précisément Kort et Cerfontain (22) (23) (37) ont trouvé que la vitesse de sulfonation des halogénobenzènes était, dans l'intervalle 82 - 95 % poids en acide sulfurique, proportionnelle à $a^2 \text{H}_2\text{SO}_4 / a \text{H}_2\text{O}$, a désignant l'activité.

Cette proportionnalité résulte de l'équilibre :



d'équilibre où $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ est l'espèce sulfonante active (mécanisme 1).

A plus haute concentration la vitesse ne croît pas aussi rapidement que $a^2 \text{H}_2\text{SO}_4 / a \text{H}_2\text{O}$, car la décroissance progressive de la concentration en HSO_4^- diminue alors la vitesse d'expulsion du proton de l'intermédiaire. Cependant avec l'acide sulfurique de concentration inférieure à 82 % poids, la vitesse de sulfonation du benzène (23) décroît moins rapidement que $a^2 \text{H}_2\text{SO}_4 / a \text{H}_2\text{O}$. Pour expliquer cette anomalie les auteurs font intervenir l'espèce sulfonante H_3SO_4^+ (mécanisme II), dont la réactivité dans l'acide sulfurique plus dilué, dépasserait celle de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$. La vitesse est alors proportionnelle à $a \text{H}_3\text{SO}_4^+$. On note que les entités sulfonantes SO_3 (H_2SO_4) et SO_3 (H_3O^+) sont cinétiquement indiscernables des espèces $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ et H_3SO_4^+ respectivement.

Le rapport forme ortho/forme para pour les acides sulfoniques obtenus dans la sulfonation du toluène, décroît de 1,08 à 0,28 quand la concentration en acide sulfurique passe de 98 à 78 % poids (38) (39). Cette observation est compatible avec le mécanisme ci-dessus proposant l'intervention de deux entités sulfonantes. Le mécanisme II, qui prédomine aux basses concentrations d'acide sulfurique, est plus sélectif que le mécanisme I et aussi plus sujet aux empêchements stériques. Enfin lorsqu'à partir des facteurs de vitesse partiels pour le substituant méthyl, on détermine les réactivités des polyméthylbenzènes sur la base du principe d'additivité [Relations de Condon (40)], on trouve une grande différence avec les données expérimentales. Cet écart est probablement le résultat de l'intervention des deux mécanismes, le passage de l'un à l'autre ne devant pas intervenir à la même concentration en acide sulfurique pour chaque composé. Kort et Cerfontain (23) à partir des facteurs de vitesse partiels f pour la position para dans le toluène et de la valeur de Brown (41) $\sigma^+ = 0,31$ pour le groupe paraméthyle, ont calculé une constante de réaction $\rho = -6,1$ pour le mécanisme I et $\rho = -9,3$ pour le mécanisme II. Ces valeurs, par leur signe et leur ordre de grandeur, sont nettement caractéristiques d'une substitution électrophile, et confirment bien la plus grande sélectivité du mécanisme II. Par ailleurs,

une corrélation $\log f$ en fonction de σ^+ pour les benzènes monosubstitués (sulfonation en position para et méta) conduit à une valeur moyenne (42) $\rho = -5,8$ dans l'acide sulfurique 89 - 95 % poids, donc avec SO_3 (H_2SO_4) comme entité sulfonante principale (mécanisme I).

I. 2. DESULFONATION DES ACIDES ARYLSULFONIQUES

La réaction de désulfonation des acides arylsulfoniques a fait aussi l'objet de nombreuses études. Dès 1861, Freund (43) décrivait une méthode pour obtenir du benzène à partir d'acide benzène sulfonique. Peu après, Armstrong et Miller (44) (45) ont effectué l'hydrolyse d'acides sulfoniques en les chauffant en tube scellé dans des solutions aqueuses d'acides minéraux. Ils introduisent aussi un procédé de désulfonation différent, à savoir la distillation à la vapeur d'eau d'une solution d'acides sulfoniques dans l'acide sulfurique. Ce procédé s'est avéré être d'une grande importance technique pour la séparation de mélanges d'hydrocarbures aromatiques par sulfonation et désulfonation fractionnée des acides sulfoniques obtenus. Récemment cette méthode a été appliquée avec succès à la séparation du mélange des trois isomères de l'acide toluène sulfonique (46).

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour la réaction de désulfonation. Sur la base des données cinétiques obtenues par Crafts (47) (48), Pinnow (49) (50) et Lantz (51) (52) pour la désulfonation d'acides sulfoniques en solution aqueuse d'acides minéraux forts, Long et Paul (53), concluent que deux mécanismes peuvent être considérés, le mécanisme du type A_1 et le mécanisme du type $\text{A}-\text{S}_{\text{E}}2$. Cependant, il n'est pas possible, selon eux, de trancher entre ces deux mécanismes sans études supplémentaires.

Gold et Satchell (30) ont proposé un complexe "outersphère" comme intermédiaire dans la désulfonation des acides arylsulfoniques.

La réaction [9] constitue alors l'étape limitative de la vitesse :



Cependant, comme le remarquent Melander et Myhrre (54) ces complexes ne sont pas indispensables à la cinétique.

De leur côté, Spryskov et Osvyanskina (55) ont proposé un mécanisme différent pour la désulfonation dans les acides forts : dans un prééquilibre rapide, l'acide sulfonique polarisé forme un complexe avec un ion H_3O^+ , l'étape limitative de vitesse est alors le clivage de ce complexe par une base auxiliaire B :



Leitman et ses collaborateurs (56) à (60) considèrent que leurs résultats relatifs à la désulfonation de quelques acides arylsulfoniques agréent le mécanisme de désulfonation proposé par Spryskov.

Plus récemment, Kilpatrick et Meyer (35) (36), publiant des données relatives à la désulfonation de l'acide mésitylène-sulfonique et des acides tétra et penta-méthylbenzènesulfoniques expliquent le comportement anormal de l'acide mésitylène-sulfonique (valeurs des pentes des corrélations avec $-H_o$ très faibles) par la formation en quantité appréciable dans le milieu réactionnel du complexe $ArSO_3H, H_3O^+$ qui contrairement à la proposition des auteurs précédents serait non réactif vis à vis de la réaction de désulfonation. La fraction d'acide sulfonique engagée dans le complexe augmente et par conséquent la concentration de l'acide sulfonique, espèce réactive en désulfonation décroît. Cependant il faut remarquer qu'un tel raisonnement peut être fait aussi bien pour le couple anion acide sulfonique $ArSO_3^-$ et acide sulfonique non ionisé $ArSO_3H$. D'ailleurs dans leurs travaux Gold et Satchell (30) considèrent que l'anion $ArSO_3^-$ est l'entité réactive et que la forme non ionisée n'est pas réactive en désulfonation.

Plus récemment Wanders (61) étudiant la cinétique de la désulfonation de l'acide benzène-sulfonique et des trois isomères de l'acide toluène-sulfonique en milieu sulfurique, admet que l'anion sulfonate est l'espèce réactive en désulfonation et introduit dans l'équation cinétique traduisant la vitesse de réaction la constante K_A d'ionisation de l'acide sulfonique :

$$\log k \quad (1 + h_o/K_A) = -H_o + C^{te} \quad [11]$$

H_o est la fonction d'acidité de Hammett.

D'un autre côté, à partir du mécanisme proposé par Kort et Cerfontain (23) pour la sulfonation des aromatiques en milieu sulfurique de concentration inférieure à 82 %, Wanders et Cerfontain (62) ont trouvé une autre corrélation en considérant l'équilibre sulfonation-désulfonation et l'intervention de l'entité sulfonante $H_3SO_4^+$:

$$\log k = \log \left[H_3O^+ \right]^2 / a_{H_2O} + C^{te} \quad [12]$$

I.3. SULFONATION DES XYLENES - DESULFONATION DES ACIDES XYLENE-SULFONIQUES

Leitman et Pevzner (1) ont sulfoné les ortho., méta., et para-xylènes ainsi que l'éthylbenzène avec de l'acide sulfurique de concentration comprise entre 75 et 90 % et à des températures variant de 0°C à 115°C. Opérant en système hétérogène, au contact de l'hydrocarbure pur, ils ont montré que la sulfonation avait lieu en phase sulfurique et que la vitesse ne dépendait pas de la concentration en hydrocarbure. Toutefois leurs résultats doivent être examinés avec circonspection. Tout d'abord Vollbracht (39) a montré que la sulfonation du toluène en système hétérogène procédait à la fois en phase acide et en phase hydrocarbonée. Ensuite la méthode analytique des auteurs soviétiques (mesure du volume de la phase organique), semble rudimentaire et imprécise. Enfin les valeurs de l'énergie d'activation mesurées passent par un maximum quand la concentration en acide augmente, ce qui est difficilement explicable. Leitman et Pevzner ont par ailleurs étudié la désulfonation des acides xylène-sulfonique (56) à des températures comprises entre 90 et 145°C et à des concentrations en acide sulfurique variant entre 50 et 75 % poids, la méthode analytique étant la même que précédemment. Ils remarquent que lorsque la concentration en acide croît, la vitesse passe par un maximum. D'après Cerfontain (63), cette anomalie serait due à la résulfonation de l'hydrocarbure.

Muramoto (64) (65) a publié une étude sur la désulfonation des acides méta. et paraxylène-sulfoniques, ainsi que de l'acide o-xylène-3-sulfonique et a pu en déduire des constantes de vitesse pour la réaction inverse de sulfonation. Les concentrations en acide sulfurique sont comprises entre 34 et 80 % poids, la température varie de 80 à 130°C. La méthode analytique est une méthode chimique, mais l'auteur ne donne pas de renseignements sur le système réactionnel utilisé, homogène ou hétérogène. Les valeurs des constantes de sulfonation qu'il obtient ainsi sont sensiblement différentes de celles citées par Leitman, mais par contre les constantes de désulfonation s'accordent avec celles de Crafts (47) et (48).

Il existe plusieurs études sur la sulfonation des xylènes en système homogène. M. Kilpatrick (34) a effectué des mesures à 12,3°C par spectrophotométrie dans l'ultraviolet. De son côté A. W. Kaandorp (66) (67) a mesuré la vitesse de désulfonation du p-xylène avec la même méthode à 5,25 et 35°C, la concentration en acide sulfurique variant entre 72 et 89 % ; cependant l'application de la loi d'Arrhénius donne des constantes de vitesse à 12,3°C différentes de celles de Kilpatrick, l'acidité étant par ailleurs identique. L'énergie d'activation trouvée est indépendante de l'acidité. Plus récemment CWF Kort, H. Cerfontain et A. J. Prinsen (23) (68) ont publié une étude sur la cinétique de la sulfonation des méta. et ortho-xylène en système homogène à 25°C dans l'acide sulfurique à 70 - 86 %, en s'attachant principalement à l'orientation du substituant et au mécanisme réactionnel.

II. METHODE EXPERIMENTALE

II.1. MODE D'ETUDE CINETIQUE

II.1.1. Sulfonation en système hétérogène

Lors de la sulfonation en système hétérogène, on met en contact une phase aqueuse sulfurique ($V = 150$ ml soit 2,4 moles H_2SO_4 stœchiométriques environ) et une phase hydrocarbonée constituée par une faible quantité de m. ou p-xylènes, seuls ou en mélange ($V = 3$ ml soit 0,024 mole environ). On a utilisé soit un réacteur en verre Pyrex de capacité 0,5 l à jaquette d'eau thermostatée placé sur une secoueuse (agitation du type pendulaire), soit un réacteur vertical fixe de même volume muni d'un agitateur central à turbine (agitation rotative). La description complète de l'appareillage est donnée en partie expérimentale.

Lorsque l'agitation débute, la sulfonation procède par disparition du ou des xylènes au profit de la phase sulfurique. Cependant pour mesurer facilement l'évolution de la phase hydrocarbonée, on l'a diluée dans un solvant auxiliaire ne réagissant pas avec l'acide sulfurique et constitué par de l'isooctane (≈ 50 ml) et du n-octane ($\approx 1,5$ ml). Ce dernier composé sert ici d'étalon interne pour l'analyse de la phase organique par chromatographie en phase vapeur sur une colonne spéciale, la Bentone, particulièrement adaptée à la séparation des xylènes (69) : à des intervalles de temps convenables, on arrête l'agitation, prélève quelques microlitres de la phase organique au moyen d'une microseringue et les injecte dans la colonne. Le dépouillement du chromatogramme permet alors une analyse rapide et précise de la phase organique.

Une méthode analogue est employée pour suivre la réaction de désulfonation d'acides xylène-sulfoniques préalablement dissous dans la phase sulfurique : la réaction procède alors par relarguage des xylènes au profit de la phase organique auxiliaire (isooctane + n-octane), la méthode d'analyse étant identique.

II.1.2. Sulfonation en système homogène

Dans la région spectrale s'étendant de 230 à 240 nanomètres, l'acide m-xylène-4-sulfonique absorbe fortement la lumière ultraviolette comparativement au m-xylène. A 230 nm par exemple, le coefficient d'extinction molaire de l'acide m-xylène-4-sulfonique en solution dans l'eau est de l'ordre de $10^4 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$, alors que celui du m-xylène dans le méthanol est de l'ordre de $10^2 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$. On peut doser à cette longueur d'onde l'acide sulfonique au moyen d'un spectrophotomètre à des concentrations voisines de 10^{-4} mole/l .

Dans cette région spectrale et à cette concentration, la loi de Beer-Lambert est bien suivie. Le cours de la réaction de sulfonation est suivi directement par lecture de la densité optique en fonction du temps, puisque cette réaction correspond à une apparition d'acide sulfonique.

Il en va de même pour le couple acide p-xylène-sulfonique et p-xylène. Le domaine d'étude optimal se situe dans la région spectrale 280 - 286 nm. A $\lambda = 282$ nm par exemple, le coefficient d'extinction molaire du p-xylène dans le méthanol est de l'ordre de $70 \text{ mole}^{-1} \text{ l-cm}^{-1}$, alors que celui de l'acide p-xylène-sulfonique dans l'eau est voisin de $2500 \text{ mole}^{-1} \text{ l-cm}^{-1}$. Les concentrations initiales en p-xylène seront de l'ordre de 3.10^4 mole/l .

L'acide sulfurique sert dans tous les cas de solvant et de réactif.

II.2. OBTENTION DES M. ET P. XYLENES ET DE LEURS ACIDES SULFONIQUES

Les m. et p-xylènes sont d'origine commerciale (Prolabo) ; leur pureté est supérieure à 99 % (traces des autres isomères du xylène). En système hétérogène, les produits commerciaux ont été utilisés tels quels pour la réaction de sulfonation. Par contre avant leur utilisation pour l'étude cinétique en système homogène, on a procédé à leur purification par chromatographie préparative.

L'acide p-xylène-sulfonique et l'acide m-xylène-4-sulfonique ont été synthétisés à partir des hydrocarbures correspondants par sulfonation au moyen d'acide sulfurique concentré.

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1. SULFONATION EN SYSTEME HETEROGENE

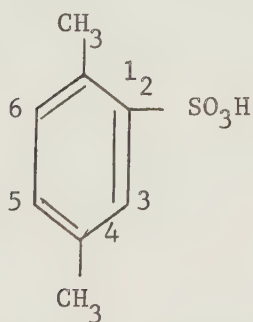
III.1.1. Nature des produits formés

- On remarquera tout d'abord que la réaction de sulfonation des aromatiques peut être compliquée par leur réaction de protonation dans les solvants protiques tels l'acide sulfurique concentré et l'acide fluorhydrique anhydre.

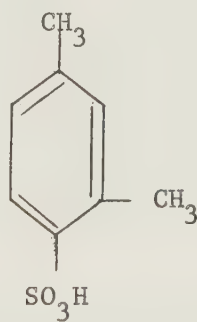


La forme protonée de l'aromatique en raison de sa charge positive n'est vraisemblablement pas réactive en regard des réactions de substitution. Cerfontain (63) a fait une estimation de la valeur du rapport $\text{ArHH}^+ / \text{ArH}$ dans l'acide sulfurique à 95 % à 25°C. Pour le p-xylène, il le trouve voisin de $8 \cdot 10^{-6}$ et pour le m-xylène de $2,5 \times 10^{-3}$, si bien que dans le domaine d'acidité étudié (70 - 90 %), on prendra la concentration de la forme non protonée des xylènes égale à leur concentration stœchiométrique.

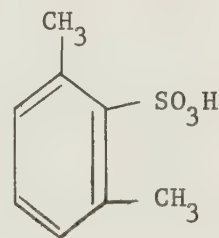
- Dans le cas de la sulfonation des xylènes par l'acide sulfurique concentré, les produits de réaction sont exclusivement (63) des acides monosulfoniques. Si le p-xylène ne peut former qu'un seul acide sulfonique avec le groupement $-\text{SO}_3\text{H}$ en position 2, les autres positions étant équivalentes, le m-xylène peut donner 2 isomères, avec le groupe $-\text{SO}_3\text{H}$ en position 2 ou en position 4.



Acide p-xylène-2-sulfonique



Acide m-xylène-4-sulfonique



Acide m-xylène-2-sulfonique

D'après Leitman et Pevzner (56) la sulfonation du m-xylène par H_2SO_4 concentré fournit uniquement l'isomère en position 4. Muramoto (70) tire des conclusions tout à fait analogues et les a vérifiées en préparant l'acide m-xylène-2-sulfonique par synthèse à partir du nitro-2-m-xylène. Une étude plus fine menée par Kort et Cerfontain (23), A. Prinsen et Cerfontain (68) en système homogène montre que l'acide m-xylène-2-sulfonique ne se forme de manière notable que pour des concentrations en acide sulfurique supérieures à 95 %.

Pour l'étude qui va suivre, seul l'acide m-xylène-4-sulfonique se forme dans le domaine d'acidité utilisé et aucune réaction secondaire (déalkylation, isomérisation) ne s'est manifestée.

De même, lors de la réaction de désulfonation en milieu sulfurique de l'acide m-xylène-4-sulfonique et de l'acide p-xylène-sulfonique, on n'a jamais noté d'isomérisation m-xylène en p-xylène ou vice-versa. D'ailleurs en série aromatique la réaction de migration d'un groupe alcoyle, comme généralement sous le nom de réaction de Jacobsen, n'a lieu en milieu sulfurique que pour les tétra. et les penta-alcoylbenzènes (36); du reste, c'est l'acide polyalcoylbenzène-sulfonique qui se réarrange et non l'hydrocarbure correspondant.

III.1.2. Influence de l'agitation

- On s'est d'abord attaché à s'assurer de la signification des résultats cinétiques en étudiant l'influence de l'agitation sur la vitesse de la réaction de sulfonation. A cet effet on opère en utilisant du m-xylène (0,024 mole) en solution dans l'isooctane ($\simeq$ 50 ml) et le n-octane (1,5 ml) qui joue le rôle d'étalon interne, à 59,3°C au contact de 150 ml d'acide sulfurique à 85 % poids. La figure 2 montre que pour des vitesses d'agitation pendulaire supérieures à 375 cycles/mn, l'évolution du système devient indépendante de l'agitation, ce qui indique d'ailleurs que la réaction n'a pas lieu à l'interface, mais dans l'une des phases en présence, et fixe un seuil d'agitation au dessous duquel il convient de ne pas descendre. On verra plus loin que pour des acidités différentes, l'influence de la température se traduit par une énergie d'activation expérimentale comprise entre 19 et 24 kcal/mole ; ces valeurs sont caractéristiques, par leur ordre de grandeur, d'une réaction chimique et non d'un processus physique ou d'une combinaison des deux, et on est assuré, dans ces conditions, de mesurer effectivement l'évolution de la transformation chimique. On n'a pas jugé nécessaire de reprendre cette étude pour le p-xylène, car les vitesses d'agitation réalisées seront toujours très supérieures au seuil défini plus haut pour le m-xylène.

Dans le cas de l'agitation rotative, des vitesses de l'ordre de 1800 à 2000 tours/minute suffiront à mesurer correctement l'évolution de la réaction chimique.

III.1.3. Localisation de la réaction

D'une façon générale dans les notations qui suivent, les lettres majuscules se rapportent aux constituants très solubles dans l'une des phases et les lettres minuscules ont trait aux mêmes constituants peu solubles dans la phase en équilibre.

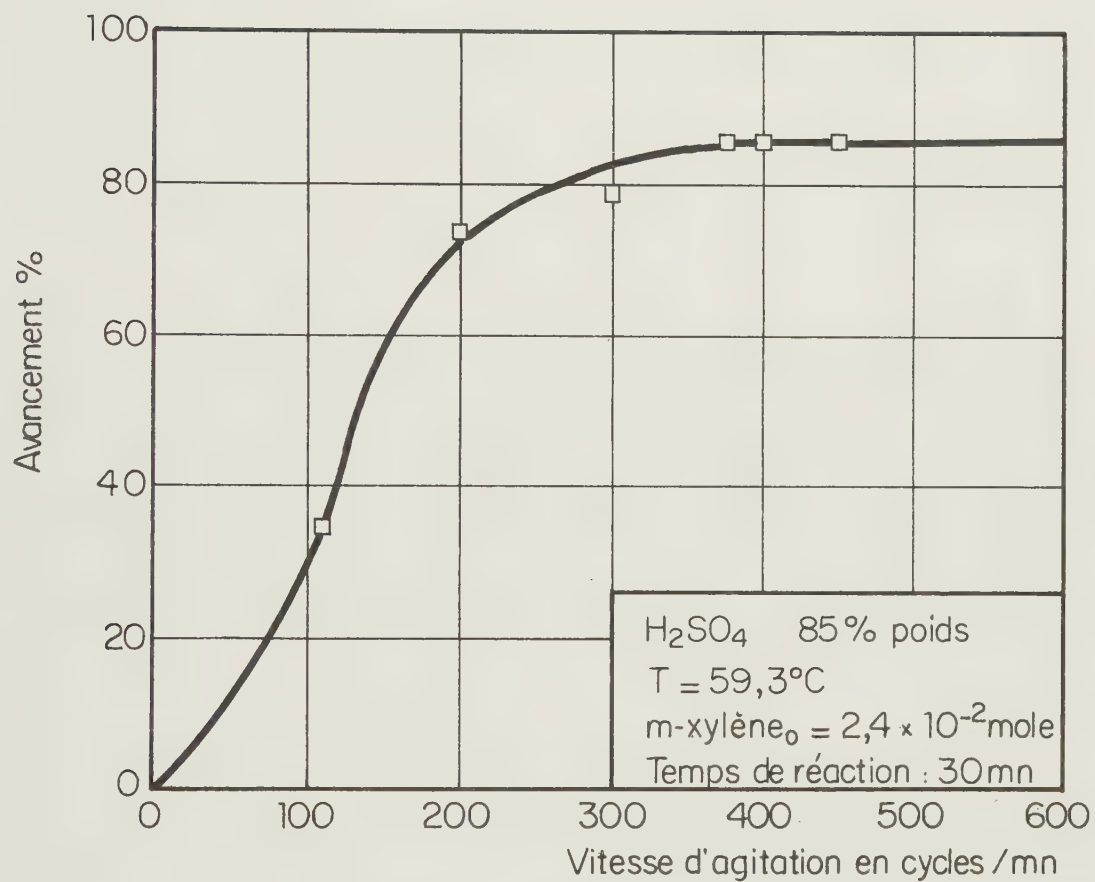


Fig.2. INFLUENCE DE L'AGITATION

Ainsi l'on aura :

MX, mx : métaxylène en phase organique et en phase sulfurique respectivement.

N_{MX} et n_{mx} : nombre total de moles de m-xylène en phase organique et en phase sulfurique.

V, V' : volume de la phase sulfurique et de la phase organique en litres.

$[E]$: concentration molaire de l'espèce E en moles/l.

X, x : fractions molaires.

$0, \infty$: indices se rapportant respectivement au temps initial et infini.

t : temps en minutes.

Afin de déterminer avec certitude la phase où a lieu la réaction, on a effectué trois expériences à partir des mêmes quantités de m-xylène, et de quantités variables d'une solution aqueuse de concentration constante en acide sulfurique. On a suivi la variation du nombre de moles de m-xylène en phase organique au cours du temps. Si la réaction a lieu dans une seule des phases, on doit constater que la vitesse spécifique relative à la phase considérée, c'est-à-dire le nombre de moles transformées par unité de temps, ramené à l'unité de volume de la phase, est constant, toutes conditions égales par ailleurs. La vitesse spécifique au temps 0, $U_{mx,0}$ relativement à la phase aqueuse pour le m-xylène est :

$$U_{mx,0} = - \frac{1}{V} \left(\frac{dN_{MX} + dn_{mx}}{dt} \right)_0 = - \frac{1}{V} \left(\frac{dN_{MX}}{dt} \right)_0 \quad [14] \text{ car } n_{mx} \ll N_{MX}$$

De même la vitesse spécifique initiale en phase organique, $u'_{MX,0}$, est donnée par :

$$u'_{MX,0} = - \frac{1}{V'} \left(\frac{dN_{MX}}{dt} \right)_0 \quad [15]$$

La figure 3 représente les courbes $N_{MX} = f(t)$.

En principe les valeurs de $-\left(\frac{dN_{MX}}{dt}\right)_0$ sont données par les pentes des tangentes à l'origine aux courbes $N_{MX} = f(t)$. En réalité le tracé

de telles tangentes serait imprécis au vu des points expérimentaux. On a eu alors recours à une méthode par intégration. En effet anticipant sur les résultats de l'étude cinétique, on peut poser :

$$- \frac{dN_{MX}}{dt} = k \cdot N_{MX} \text{ ou } - \left(\frac{dN_{MX}}{dt} \right)_0 = k \cdot N_{MX,0} \quad [16]$$

et en intégrant :

$$2,3 \log N_{MX} = k \cdot t + C^{te} \quad [17]$$

Portant sur la figure 4 pour les trois essais $\log N_{MX}$ en fonction du temps, on obtient des droites dont les pentes se mesurent aisément, d'où la valeur de k et celle de $-\left(\frac{dN_{MX}}{dt} \right)_0$ par [16], $N_{MX,0}$, étant connu par ailleurs. Le calcul des vitesses spécifiques est alors possible et a été effectué dans le tableau V.

TABEAU V

LOCALISATION DE LA REACTION DE SULFONATION

Conditions $H_2SO_4=85$ % poids $T=59,3^\circ C$ $N_{MX,0}=0,024$ mole $V'=0,0054$ ml				
V l	$k \times 10^2 \text{ mn}^{-1}$	$-\left(\frac{dN_{MX}}{dt} \right)_0 \times 10^3 \text{ mole mn}^{-1}$	$U_{MX,0} \times 10^3 \text{ mole l}^{-1} \text{ mn}^{-1}$	$U'_{MX,0} \times 10^3 \text{ mole l}^{-1} \text{ mn}^{-1}$
0,25	11,33	2,72	10,88	50,1
0,15	6,72	1,61	10,73	29,65
0,076	3,35	0,80	10,53	14,73

Au vu de ce tableau, il est certain que la réaction a lieu en phase sulfurique exclusivement, puisque les vitesses spécifiques $U_{MX,0}$ restent constantes dans la limite des erreurs expérimentales, alors que les valeurs de $U'_{MX,0}$ subissent des variations relatives considérables.

On a étendu cette conclusion à la réaction de sulfonation du p-xylène. L'ensemble des résultats expérimentaux à venir corroborera cette hypothèse.

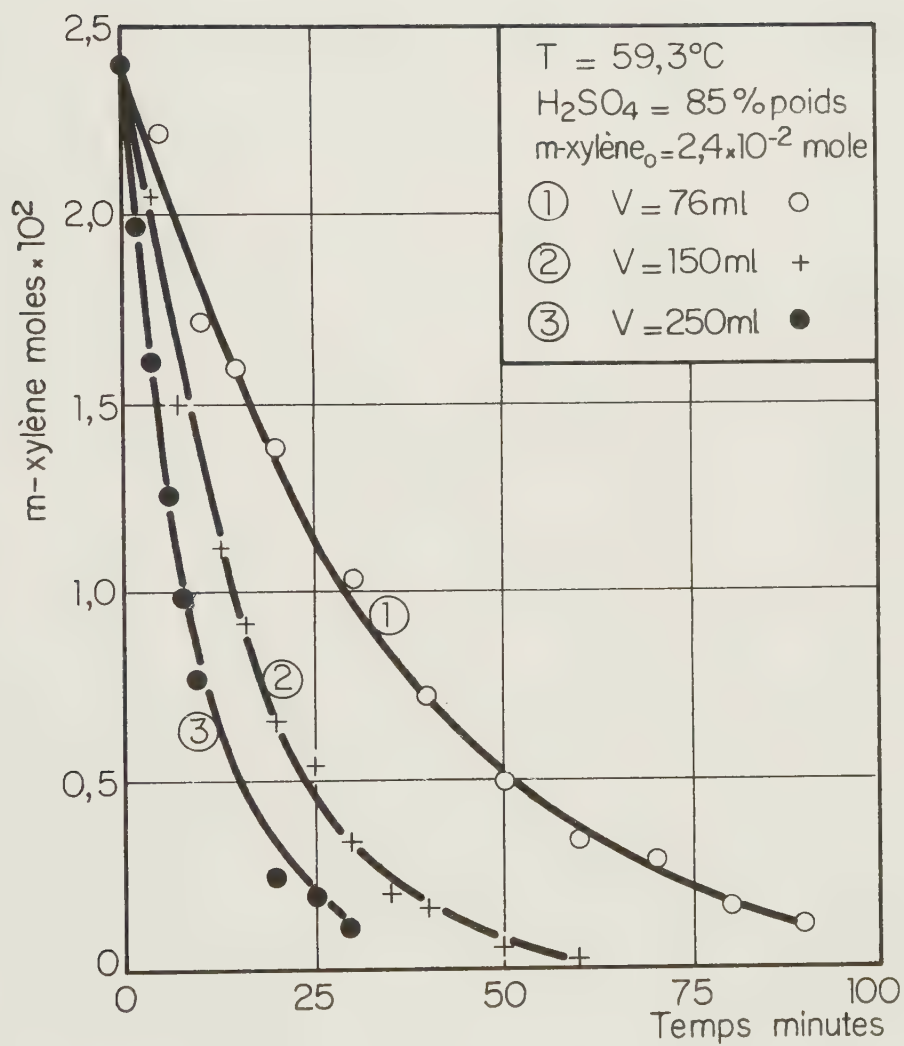


Fig.3. LOCALISATION DE LA REACTION DE SULFONATION

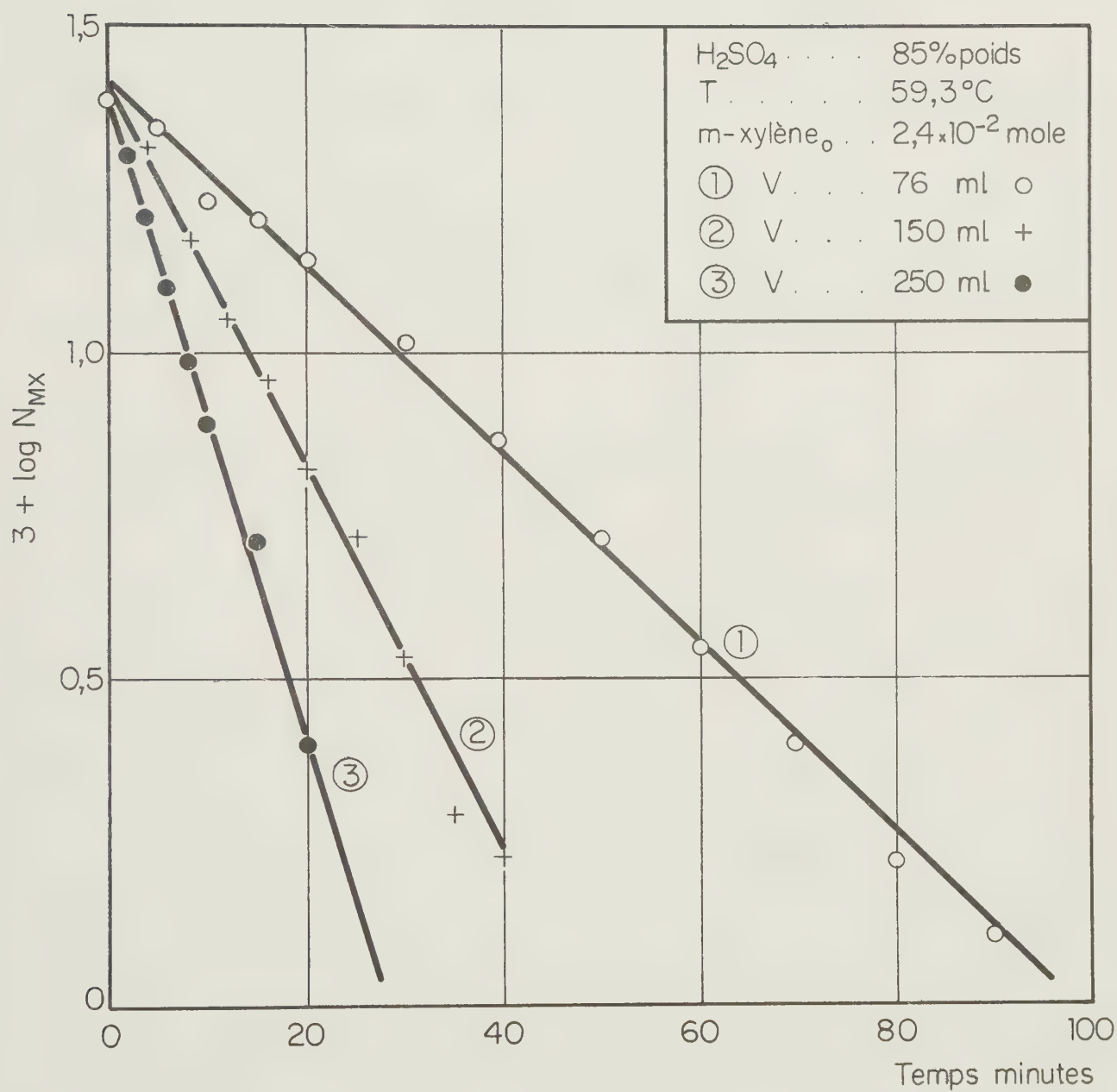


Fig.4. LOCALISATION DE LA REACTION DE SULFONATION

III.1.4. Formes de l'équation de vitesse

Si la réaction de sulfonation répond à un ordre q par rapport au m-xylène, la vitesse v_{mx} , mesurée par rapport à ce dernier, s'écrit :

$$v_{mx} = -\frac{1}{V} \frac{dN_{MX}}{dt} = k_{mx} [mx]^q \quad [18]$$

Les notations ont la même signification que précédemment : $[mx]$ est la concentration du m-xylène en phase sulfurique de volume V .

En supposant en première approximation que les solutions sont idéales, on peut s'adresser à la loi de Henry pour relier la quantité d'hydrocarbure dissoute en phase sulfurique à celle qui, présente en phase organique est plus directement accessible à l'expérience. Faisant intervenir les fractions molaires x_{mx} et X_{MX} du m-xylène en phase sulfurique et en phase organique, cette loi s'écrit :

$$x_{mx} = \beta_{mx} \cdot X_{MX} \quad [19]$$

Si N désigne le nombre de moles de toutes les substances autres que le m-xylène dans la phase sulfurique, x_{mx} s'écrit ainsi :

$$x_{mx} = \frac{n_{mx}}{n_{mx} + N} \neq \frac{n_{mx}}{N} \quad [20] \quad \text{car } n_{mx} \ll N$$

Compte-tenu de [19] et [20] [18] s'écrit :

$$v_{mx} = -\frac{1}{V} \frac{dN_{MX}}{dt} = k_{mx} \left[\frac{N}{V} \beta_{mx} X_{MX} \right]^q \quad [21]$$

β_{mx} est le coefficient de la loi de Henry.

III.1.5. Ordre par rapport au m-xylène

Pour isoler l'ordre par rapport au m-xylène, il est nécessaire d'employer un grand excès d'acide sulfurique, condition qui sera toujours réalisée.

- Faisant alors l'hypothèse la plus plausible $q = 1$, l'expression [21] peut s'intégrer facilement, à condition d'explicitier X_{MX} . Si N' désigne le nombre de moles de la phase organique autres que le m-xylène, soit celles du diluant (isooctane) + celle de l'étalon interne (n-octane), il vient :

$$X_{MX} = \frac{N_{MX}}{N' + N_{MX}} \quad [22]$$

Portant cette valeur dans [21] et séparant les variables, il vient :

$$\frac{N_{MX} + N'}{N_{MX}} dN_{MX} = -k_{mx} \cdot N \cdot \beta_{mx} \cdot dt \quad [23]$$

k_{mx} et β_{mx} ne pouvant être isolés indépendamment l'un de l'autre, on posera :

$$k'_{mx} = k_{mx} \cdot \beta_{mx} \quad [24]$$

D'autre part en cinétique courante où $N_{MX} \neq 0$, on peut simplifier dans [23] par N_{MX} . D'où compte-tenu de [24] :

$$dN_{MX} + \frac{N'}{N_{MX}} dN_{MX} = -k'_{mx} \cdot N \cdot dt \quad [25]$$

Intégrant entre l'instant initial où $N_{MX} = N_{MX,0}$ et l'instant t , il vient :

$$N_{MX,0} - N_{MX} + 2,3 N' \left[\log \frac{N_{MX,0}}{N_{MX}} \right] = -k'_{mx} \cdot N \cdot t \quad [26]$$

Une grandeur expérimentale commode à utiliser est le degré d'avancement A de la réaction de sulfonation :

$$A = N_{MX,0} - N_{MX} / N_{MX,0} \quad [27]$$

Introduisant cette valeur dans [26] et posant :

$$P = k'_{mx} \cdot N / 2,3 N' \quad [28] \quad , \text{ il vient :}$$

$$\frac{N_{MX,0} - N_{MX}}{2,3 N'} + \log \frac{1}{1-A} = P t \quad [29]$$

Remarquons que si dans [23] on avait fait $N_{MX} \ll N'$, on serait arrivé à l'expression plus simple :

$$\log \frac{1}{1-A} = P' t \quad [30]$$

En réalité $N'/N_{MX,0} \gg 12$. Or tous les résultats obtenus confirment les équations [29] et [30] et indiquent qu'il n'y a pas de différence sensible entre les valeurs de P et de P' (écart maximum relatif 5 %). Pour illustrer ce résultat, on a choisi une cinétique type pour le m-xylène.

Les résultats sont portés dans le tableau VI.

TABEAU VI

DETERMINATION DE L'ORDRE COURANT PAR RAPPORT AU M-XYLENE

$\text{H}_2\text{SO}_4 \approx 85\%$ $V=0,15$ l $T=69,3^\circ\text{C}$ $N_{\text{MX},0}=0,0237$ mole $N'=0,311$ mole

Temps t minutes	Degré d'avancement A	$\text{Log } \frac{1}{1-A}$	$\frac{N_{\text{MX},0} - N_{\text{MX}}}{2,3 N'}$	$\text{Log } \frac{1}{1-A} + \frac{N_{\text{MX},0} - N_{\text{MX}}}{2,3 N'}$
0	0	0	0	0
2	0,298	0,154	0,010	0,164
4	0,485	0,288	0,016	0,304
6	0,646	0,450	0,021	0,471
8	0,756	0,613	0,025	0,638
10	0,839	0,794	0,028	0,822
12	0,891	0,962	0,030	0,992
16	0,947	1,277	0,031	1,310

Graphiquement (figure 5), on a porté d'une part $\log \frac{1}{1-A}$ et d'autre part $\log \frac{1}{1-A} + \frac{N_{\text{MX},0} - N_{\text{MX}}}{2,3 N'}$ en fonction du temps. On obtient deux excellentes droites, l'ordre 1 étant ainsi suivi jusqu'à au moins 95 % d'avancement, ce qui est assez remarquable. L'hypothèse $q = 1$ est donc bien vérifiée.

La mesure des pentes donne $P = + 8,31.10^{-2}$ et $P' = + 8,17.10^{-2}$. Elles sont égales, à moins de 2 % près, ce qui justifie l'emploi de l'expression simplifiée [47]. On remarquera enfin que les droites ne passent pas tout à fait par l'origine. Cela résulte du fait que l'origine des temps est prise au moment où débute l'agitation et qu'il faut un certain délai pour que le régime de dispersion de la phase organique dans la phase sulfurique soit établi.

III.16. Ordre par rapport au p-xylène

Les équations utilisées sont analogues à celles posées pour le m-xylène, soit :

$$\frac{N_{PX,o} - N_{PX}}{2,3 N'} + \log \frac{1}{1 - A} = Pt \quad [31]$$

et $\log \frac{1}{1 - A} = P't \quad [32]$

avec $P = \frac{k' p_x \cdot N}{2,3 \cdot N'}$

Dans le tableau VII on a porté les résultats relatifs à une cinétique type obtenus en faisant les calculs indiqués par les expressions [31] et [32].

Graphiquement (figure 6) on obtient deux excellentes droites pratiquement parallèles. On en conclut que :

- l'ordre 1 par rapport au p-xylène est bien suivi en cinétique courante (dans l'exemple choisi jusqu'à 93 % d'avancement),
- l'emploi de l'expression simplifiée [32] est tout aussi justifié.

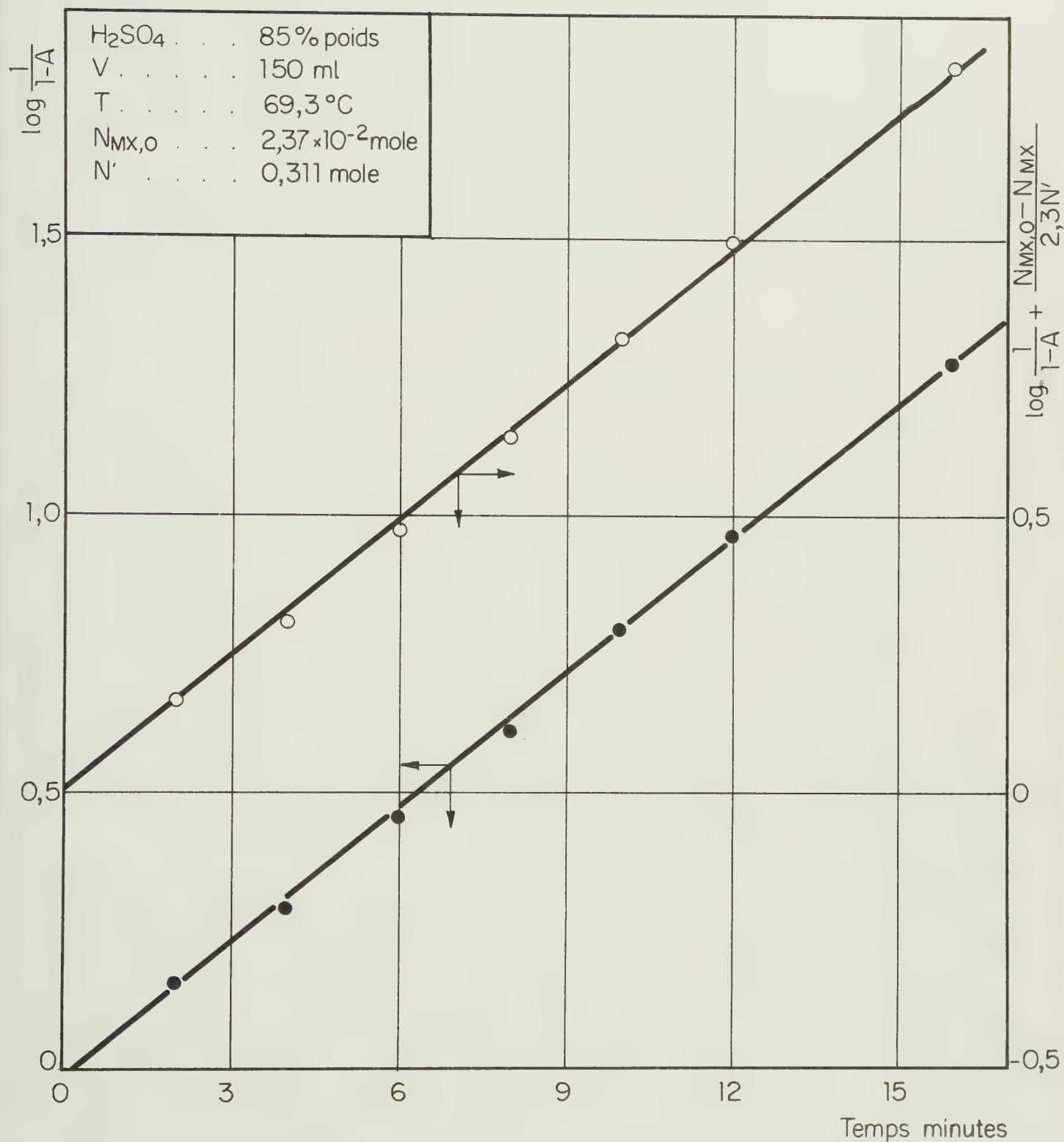


Fig.5. DETERMINATION DE L'ORDRE PAR RAPPORT AU m-XYLENE

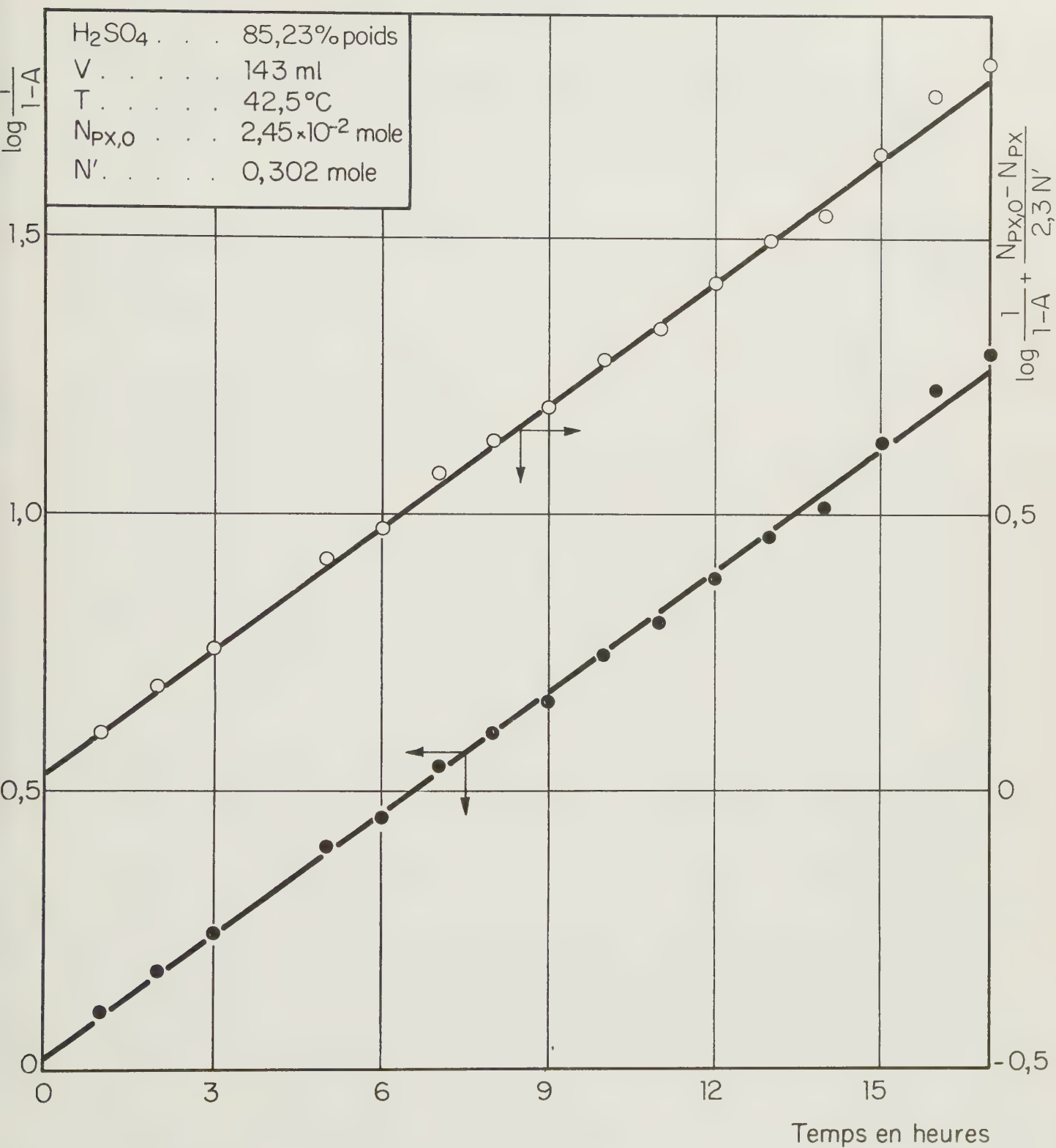


Fig.6. DETERMINATION DE L'ORDRE PAR RAPPORT AU p-XYLENE

TABLEAU VII

DETERMINATION DE L'ORDRE COURANT PAR RAPPORT AU P-XYLENE

$H_2SO_4 = 85,23 \%$ $V = 0,143 \text{ l}$ $T = 42,5^\circ C$ $N_{PX,0} = 0,0245 \text{ mole}$ $N' = 0,302 \text{ mole}$

Temps t heures	Degré d'avancement A, mol	$\log \frac{1}{1-A}$	$\frac{N_{PX,0} - N_{PX}}{2,3N'}$	$\log \frac{1}{1-A} + \frac{N_{PX,0} - N_{PX}}{2,3N'}$
0	0	0	0	0
1	0,214	0,105	0,007	0,112
2	0,335	0,177	0,012	0,189
3	0,430	0,244	0,015	0,259
5	0,606	0,404	0,021	0,425
6	0,650	0,456	0,023	0,478
7	0,747	0,548	0,025	0,573
8	0,751	0,604	0,027	0,631
9	0,785	0,667	0,028	0,695
10	0,821	0,748	0,029	0,777
11	0,845	0,808	0,030	0,838
12	0,873	0,890	0,031	0,921
13	0,892	0,965	0,031	0,996
14	0,903	1,015	0,031	1,046
15	0,925	1,124	0,033	1,157
16	0,941	1,226	0,033	1,259
17	0,948	1,283	0,033	1,316

Graphiquement on détermine $P = 1,22 \cdot 10^{-3}$ et $P' = 1,21 \cdot 10^{-3}$

III.1.7. Détermination des constantes de vitesse

On a vu plus haut que l'équation $\log \frac{1}{1-A} = Pt$ rendait parfaitement compte des résultats expérimentaux. Pour l'établissement de corrélations vitesse-température ou vitesse-acidité, on utilisera les constantes k'_{mx} et k'_{px} déduites de P par :

$$k'_{mx} = \frac{P \cdot 2,3 \cdot N'}{N} \quad [33]$$

N est le nombre total de moles en phase sulfurique. Comme pour l'établissement des équations cinétiques antérieures on a supposé les solutions idéales, pour appliquer la loi de Henry, il est nécessaire par souci d'homogénéité de poser :

$N =$ nombre de moles d'acide sulfurique et d'eau stoéchiométriques [34]

On néglige dans cette expression le nombre de moles d'acide sulfonique N_{AS} qui apparaissent, et le nombre de moles de m-xylène dissoutes en phase sulfurique.

- L'hypothèse [34] n'est plus nécessaire lorsqu'on sulfone un mélange de m. et p-xylènes et qu'on désire seulement obtenir le rapport des constantes k'_{mx}/k'_{px} . En effet si l'on considère qu'il s'agit de réactions concurrentes faisant appel à un réactif commun en excès, ici l'acide sulfurique, le traitement cinétique habituel conduit à l'expression suivante, valable pour un ordre 1 par rapport à l'aromatique :

$$\log (1-A)_{MX} = \frac{k'_{mx}}{k'_{px}} \cdot \log (1-A)_{PX} \quad [35]$$

Cette expression est particulièrement intéressante, car on s'affranchit de la variable temps ; N n'intervient plus dans la cinétique, de même que N'.

Graphiquement, portant $\log (1-A)_{MX}$ en fonction de $\log (1-A)_{PX}$, on doit obtenir une droite de pente k'_{mx}/k'_{px} .

On va illustrer cette relation par un exemple expérimental. Les résultats d'un essai sur un mélange m. et p-xylènes (rapport molaire initial 1,5) sont consignés dans le tableau VIII. On a tracé sur la figure 7 $\log (1-A)_{MX}$ en fonction de $\log (1-A)_{PX}$. On obtient une excellente droite de pente $k'_{mx}/k'_{px} = 2,35$.

TABLEAU VIII

SULFONATION COMPETITIVE DU M-XYLENE ET DU P-XYLENE

 $\text{H}_2\text{SO}_4 = 90 \text{ \% poids}$ $V = 0,15 \text{ l}$ $T = 35,2^\circ\text{C}$ $N' = 0,307 \text{ mole}$ $N_{\text{MX},0} = 0,0298 \text{ mole}$ $N_{\text{PX},0} = 0,0206 \text{ mole}$

Temps t minutes	Degré d'avancement A_{MX}	$\log \frac{1}{(1-A)_{\text{MX}}}$	Degré d'avancement A_{PX}	$\log \frac{1}{(1-A)_{\text{PX}}}$
0	0	0	0	0
2	0,259	0,13	0,154	0,072
4	0,45	0,26	0,265	0,134
6	0,619	0,419	0,352	0,188
9	0,785	0,667	0,508	0,308
12	0,864	0,865	0,596	0,393
16	0,944	1,253	0,714	0,544
20	0,973	1,575	0,791	0,680

Cependant on a encore dans ce cas calculé les constantes k'_{MX} et k'_{PX} individuellement. A cet effet on a porté sur la figure 8

$\log \frac{1}{(1-A)_{\text{MX}}}$ et $\log \frac{1}{(1-A)_{\text{PX}}}$ en fonction du temps. On obtient deux

excellentes droites, dont le calcul des pentes conduit aux valeurs :

$$k'_{\text{MX}} = 1,44 \cdot 10^{-2} \text{ mn}^{-1} \quad \text{et} \quad k'_{\text{PX}} = 6,15 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$$

On obtient alors un rapport des constantes $k'_{\text{MX}}/k'_{\text{PX}} = 2,34$ égal à celui obtenu par le traitement cinétique des résultats pour des réaction concurrentes. On justifie ainsi toutes les simplification et les hypothèses précédentes.

III.1.8. Influence de la température

En vue d'obtenir des résultats quantitatifs quand à la réactivité des m. et p-xylènes, on a étudié l'effet de la température sur leur vitesse de sulfonation. L'acidité étant fixée, on a mesuré les constantes de vitesse à différentes températures. Afin de détecter une influence éventuelle de la concentration en acide sur l'énergie d'activation, l'effet de la température a été déterminé à plusieurs acidités. Les résultats de ces études sont rassemblés dans le tableau IX.

Portant sur les figures 9 et 10 le logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température absolue, on obtient des droites, ce qui vérifie la loi d'Arrhénius. On constate que la pente de ces droites, donc aussi l'énergie d'activation, diminue quand l'acidité augmente ; on a porté dans le tableau X les valeurs de l'énergie d'activation déduites de ces pentes.

TABLEAU X

INFLUENCE DE L'ACIDITE SUR L'ENERGIE D'ACTIVATION
DE LA REACTION DE SULFONATION

Composé	Concentration de l'acide Sulfurique % poids	E * kcal/mole	
m-xylène	89,94	20,0	0,5
	85,13	21,8	0,5
	79,89	24,1	0,5
	77,73	24,9	0,5
p-xylène	89,94	19,0	0,5
	85,13	23,6	0,5
	79,89	23,5	0,5

* pentes déterminés par la méthode des moindres carrés

III.1.9. Influence de l'acidité

En vue de comparer les constantes de vitesse en système hétérogène et en système homogène, il est nécessaire d'avoir des corrélations $\log k'_{mx}$ et $\log k'_{px}$ en fonction de l'acidité du milieu, la température étant par ailleurs constante.

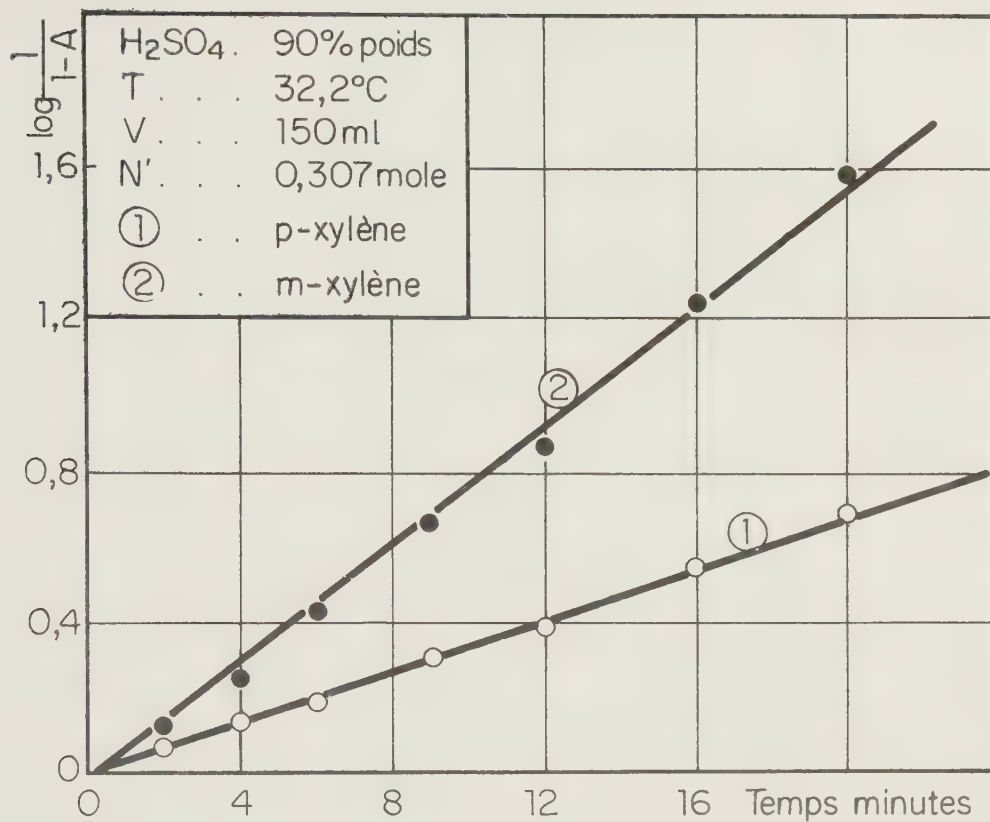


Fig.8 . DETERMINATION DE k'_{mx} ET DE k'_{px} .

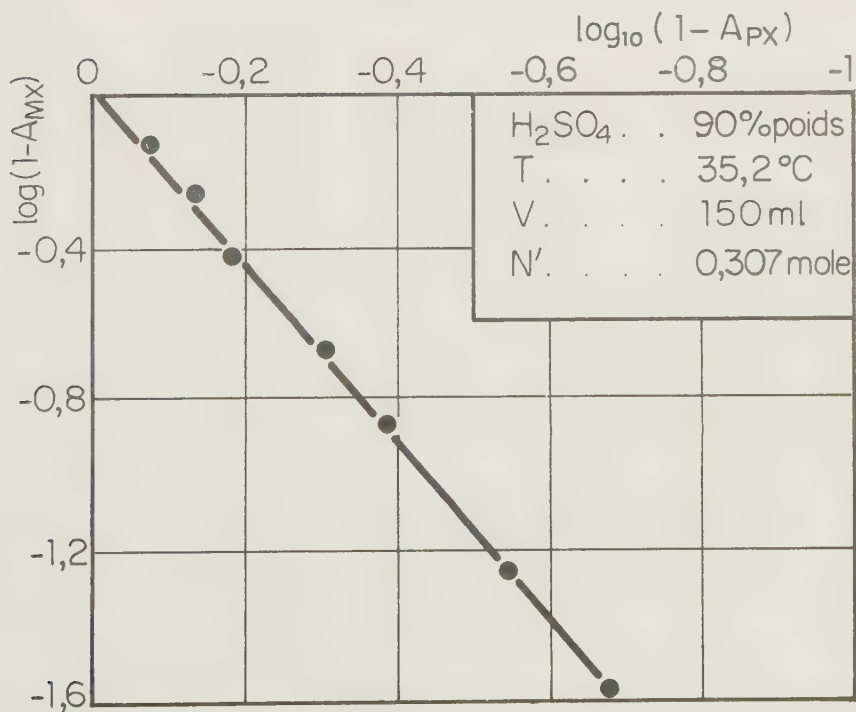


Fig.7. DETERMINATION DIRECTE DU RAPPORT k'_{mx}/k'_{px}

TABLEAU IX

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA VITESSE DE SULFONATION DES M. ET P-XYLÈNES

H ₂ SO ₄ % poids	T°C	$\frac{10^3}{T^\circ K}$	N mole	*	N' mole	Vl	$k'_{mx} \times 10^5$ mn ⁻¹	5 + log k' mx
89,94	25,0	3,3557	3,929	1	0,307	0,15	474	2,676
	30,6	3,2938	3,927	1	0,311	0,15	840	2,924
	35,2	3,2446	3,932	1	0,307	0,15	1440	3,158
	39,8	3,1965	3,929	1	0,310	0,15	2330	3,368
85,13	40,7	3,188	4,467		0,312	0,15	70,3	1,847
	42,0	3,175	5,373	1	0,313	0,181	80,3	1,905
	52,4	3,073	5,655	1	0,305	0,192	248	2,395
	59,3	3,009		2		0,150	482	2,683
	69,3	2,9214	4,435		0,311	0,150	1320	3,120
	71,6	2,902	5,30	1	0,312	0,180	1610	3,208
79,89	39,2	3,203	8,223	1	0,307	0,255	1,28	0,107
	70,2	2,9137	4,911	1,4	0,307	0,152	43,3	1,637
	75,4	2,8703	4,935	1,4	0,306	0,153	68	1,833
	79,3	2,8385	4,901	1,4	0,306	0,151	108	2,034
	84,8	2,7948	4,914	1,4	0,307	0,152	183	2,262
77,73	79,6	2,8361	5,095	4	0,308	0,15	27,1	1,433
	84,8	2,7948	5,066	4	0,309	0,15	45,5	1,658

H ₂ SO ₄ % poids	T°C	$\frac{10^3}{T^\circ K}$	N mole	*	N' mole	Vl	$k'_{px} \times 10^6$ mn ⁻¹	6 + log k' px
89,94	25,0	3,3557	3,929	1	0,307	0,15	2150	3,333
	30,6	3,2938	3,927	1	0,311	0,15	3650	3,562
	35,2	3,2446	3,932	1	0,307	0,15	6150	3,789
	39,8	3,1965	3,929	1	0,310	0,15	9760	3,99
85,13	42,0	3,175	5,373		0,313	0,181	183	2,262
	52,4	3,073	5,655	1	0,305	0,192	680	2,833
	59,3	3,009		1,3			1410	3,148
	71,6	2,902	5,3	1	0,312	0,180	4750	3,677
79,89	70,2	2,9137	4,911		0,307	0,152	57	1,756
	75,4	2,8703	4,935		0,307	0,153	97,6	1,99
	79,3	2,8385	4,901		0,306	0,151	139	2,143
	84,8	2,7948	4,914		0,307	0,152	234	2,37

* 1 - Sulfonation de mélanges m. p-xylènes

2 - Moyenne de 7 essais dont 2 en mélange m. p-xylènes

3 - Moyenne de 2 essais

4 - Constantes de vitesse calculées compte-tenu de la réaction de désulfonation

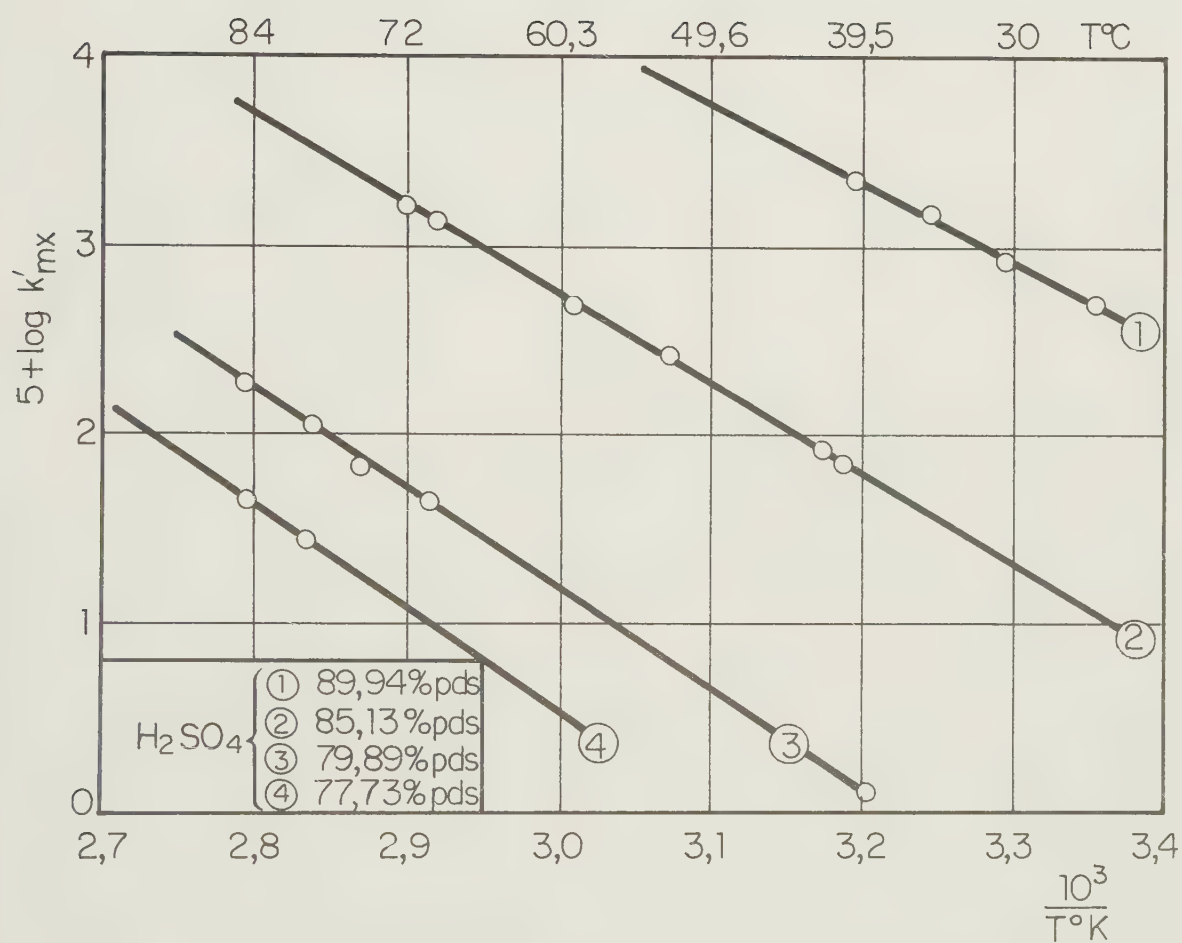


Fig.9. EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA REACTION DE SULFONATION DU m-XYLENE

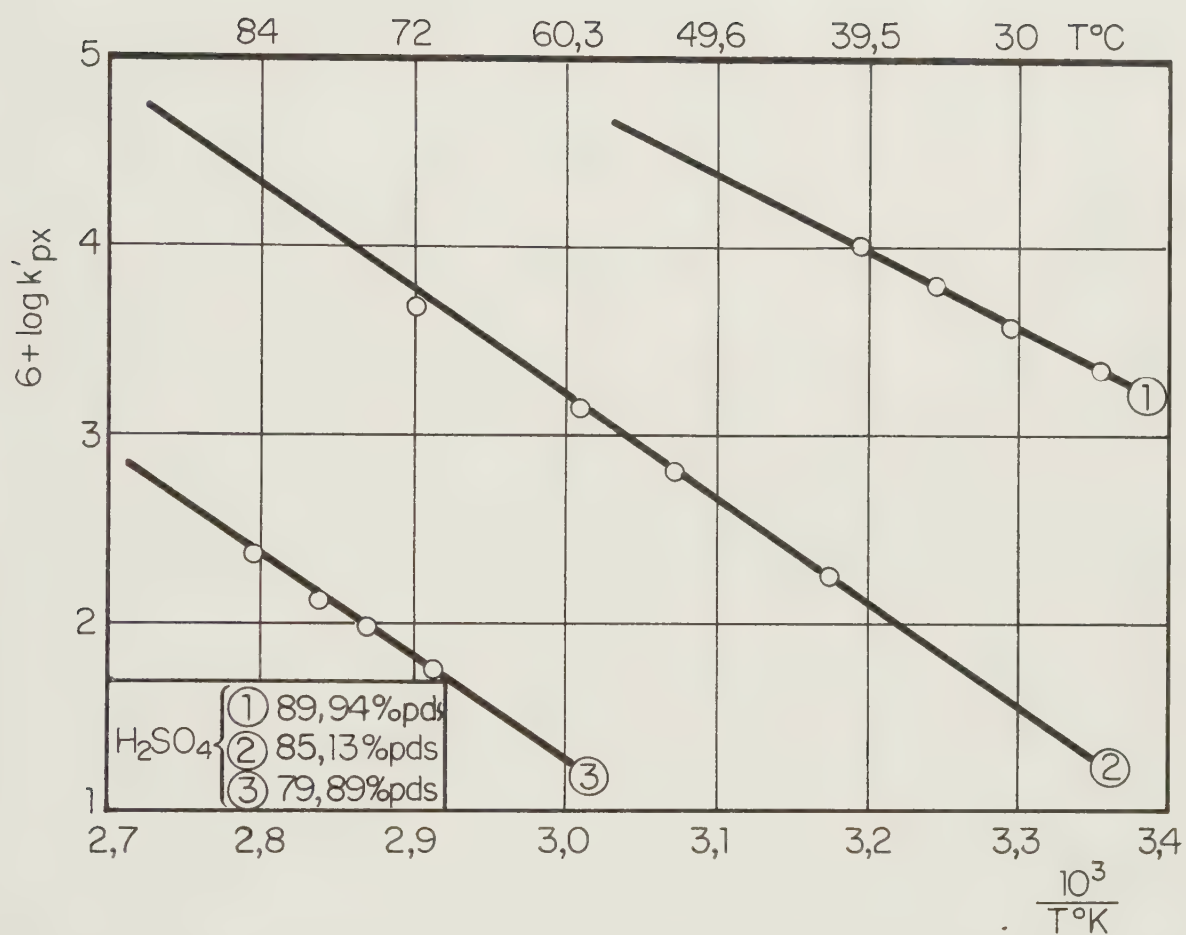


Fig.10. EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA REACTION DE SUFONATION
DU p-XYLENE

On verra par la suite que du point de vue schéma réactionnel, le paramètre acidité à considérer ici est représenté soit par l'activité de SO_3 solvaté par H_2SO_4 , $a_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}$, soit par l'activité de SO_3 solvaté par H_3O^+ , $a_{\text{H}_3\text{SO}_4^+}$.

L'influence de l'acidité se traduira donc par des corrélations du type :

$$\log k' = \alpha_1 \log a_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7} + \beta_1 \quad [36]$$

$$\log k' = \alpha_2 \log a_{\text{H}_3\text{SO}_4^+} + \beta_2 \quad [37]$$

$\log a_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}$ et $\log a_{\text{H}_3\text{SO}_4^+}$ étant calculés, comme il est indiqué en partie annexe.

Les résultats de l'étude sont rassemblés dans le tableau XI. Pour les températures de 40°C et de $84,8^\circ\text{C}$ on a utilisé pour quelques points les résultats de l'étude vitesse température, en extrapolant ou interpolant les droites $\log k' = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

TABLEAU XI

SULFONATION DES M ET P XYLENES : INFLUENCE DE L'ACIDITE

METAXYLENE

T°C	H ₂ SO ₄ % poids	log a _{H₂S₂O₇}	log a _{H₃SO₄⁺}	5 + log k' _{mx}
25,0	92,00	3,07	4,362	2,91
	90,11	2,474	3,994	2,53
	87,785	1,668	3,468	1,80
	85,48	0,787	2,901	0,905
	83,58	0,01	2,365	0,317
40,0	89,94	2,29	4,02	3,372
	85,13	0,61	2,91	1,811
	79,89	-1,52	1,39	0,148
	77,73 *	-2,35	0,73	-0,521
84,8	89,94 *	2,00	4,16	5,123
	85,13 *	0,53	3,20	3,717
	79,89	-1,33	1,86	2,262
	77,73	-2,11	1,26	1,658
	74,73	-3,17	0,45	1,06

PARAXYLENE

T°C	H ₂ SO ₄ % poids	log a _{H₂S₂O₇}	log a _{H₃SO₄⁺}	6 + log k' _{px}
25,0	92,00	3,07	4,362	3,696
	90,11	2,474	3,994	3,22
	87,785	1,668	3,468	2,441
	85,48	0,787	2,901	1,439
	83,58	0,01	2,365	0,676
40,0	89,94	2,29	4,02	3,992
	85,13	0,61	2,91	2,178
	79,89 *	-1,52	1,39	0,314
84,8	89,94 *	2,00	4,16	5,657
	85,13 *	0,53	3,20	4,245
	80,16	-1,24	1,92	2,47
	79,89	-1,33	1,86	2,37

* points extrapolés à partir des courbes vitesse-température (loi d'Arrhénius) lissées par la méthode des moindres carrés.

Graphiquement (figure 11), portant $\log k'$ en fonction de $\log a_{\text{H}_2\text{S}_{207}}$ ou $\log a_{\text{H}_3\text{SO}_{4+}}$, on obtient de bonnes corrélations linéaires, principalement pour la température de 25°C. Pour les autres températures, les corrélations sont un peu moins satisfaisantes, en raison des extrapolations nécessaires. Les valeurs des coefficients α et β , déterminés par la méthode des moindres carrés, sont réunis dans le tableau XII. On a ainsi calculé l'intervalle de confiance pour une probabilité de 95 % sur les pentes α à 25°C. Cet intervalle de confiance étant d'origine essentiellement statistique et résultant plus spécialement du nombre de points expérimentaux utilisés, la qualité de corrélation se traduit plutôt par la petitesse de l'écart type résiduel σ et par la valeur du coefficient de corrélation ρ qui est très proche de 1. Toutes ces valeurs figurent dans ce tableau, et pour la suite seront toujours formulées ainsi.

TABLEAU XII

INFLUENCE DE L'ACIDITE : VALEUR DES COEFFICIENTS α ET β

T°C	Composé	α_1	β_1	Paramètres de corrélation	α_2	β_2	Paramètres de corrélation
25	m-xylène	$0,87^{+0,03}$	-4,71	$\rho = 0,998$ $\sigma = 0,014$	$1,34^{+0,04}$	-8,90	$\rho = 0,998$ $\sigma = 0,014$
	p-xylène	$1,00^{+0,03}$	-4,32	$\rho = 0,9987$ $\sigma = 0,013$	$1,54^{+0,05}$	-8,97	$\rho = 0,999$ $\sigma = 0,013$
40	m-xylène	0,83	-3,59		1,17	-7,45	
	p-xylène	0,96	-3,28		1,39	-7,69	
84,8	m-xylène	0,79	-1,59		1,10	-5,64	
	p-xylène	0,99	-1,30		1,42	-6,27	

III.1.10. Variation du rapport de réactivité

Par définition on appellera rapport de réactivité la grandeur $S = k'_{\text{mx}} / k'_{\text{px}}$ [33]. On s'attend à priori à ce que S varie avec la température et l'acidité.

Dans le tableau XIII on a calculé S à partir des résultats expérimentaux obtenus avec de l'acide sulfurique à 85,13 % et à des températures variant entre 42 et 72°C.

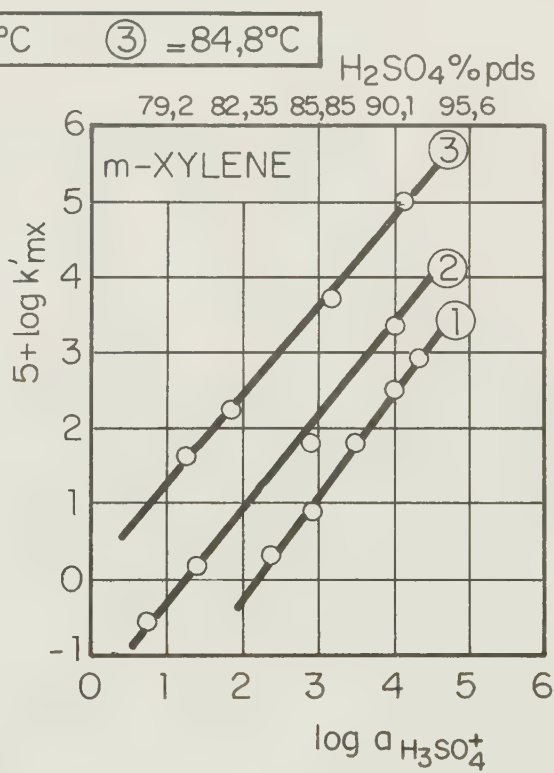
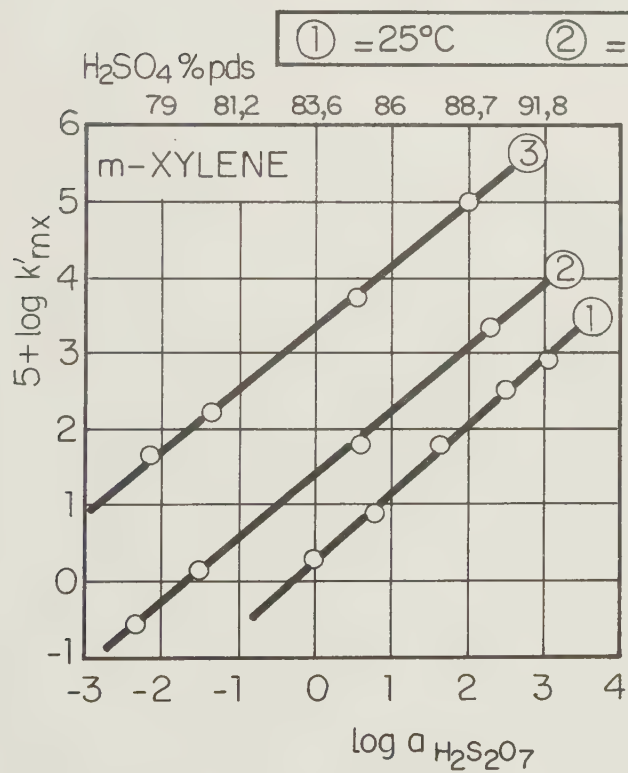
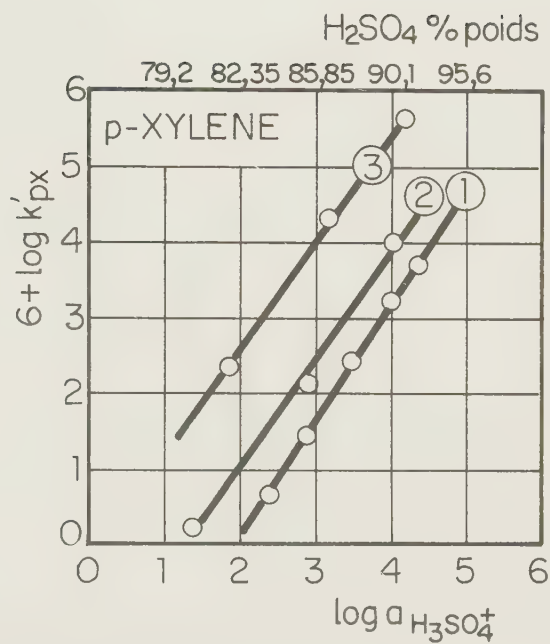
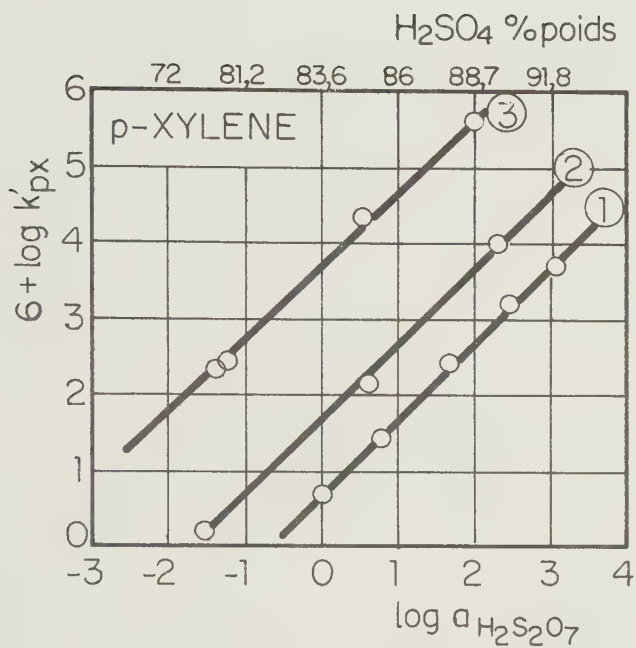


Fig.11. SULFONATION DES META ET PARA-XYLENES .INFLUENCE DE L'ACIDITE.

TABLEAU XIII

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE RAPPORT DE REACTIVITE S
DANS L'ACIDE SULFURIQUE A 85,13 %

T°C	42	52,4	59,3	71,6
S	4,22	3,84	3,62	3,27

Dans le tableau XIV on a porté les valeurs de S calculées à partir des résultats expérimentaux relatifs à la température de 25°C pour des acidités variant entre 84 et 92 %.

TABLEAU XIV

INFLUENCE DE L'ACIDITE SUR LE RAPPORT DE REACTIVITE S A 25°C

H ₂ SO ₄ % poids	83,58	85,48	87,785	90,11	92,00
S	4,02	3,18	2,45	1,93	1,61

On constate qu'à acidité constante, S diminue lorsque la température augmente, et qu'à température constante S diminue lorsque l'acidité augmente. Ces deux résultats sont compatibles en ce sens qu'augmenter la température à acidité constante ou augmenter l'acidité à température constante équivaut à accroître la sévérité des conditions opératoires en sulfonation, d'où une baisse dans la sélectivité.

III.2. REACTION DE DESULFONATION

III.2.1. Fait expérimental

Lorsque l'on sulfone du m. ou du p-xylène à des concentrations en acide sulfurique inférieures ou égales à 80 % poids, on constate qu'on n'arrive jamais à un degré d'avancement de 1. Les résultats d'une telle expérience pour le m-xylène sont portés dans le tableau XV.

TABEAU XV

MISE EN EVIDENCE DE LA REACTION DE DESULFONATION
DE L'ACIDE M-XYLENE-4-SULFONIQUE

$H_2SO_4 = 79,89 \%$ $T = 70,2^\circ C$ $N' = 0,307$ mole

$N = 4,911$ mole $N_{MX,o} = 0,029$ mole $V = 0,15$ l

Temps Heures	0	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	13	14,5
Degré d'avancement A	0	0,193	0,323	0,537	0,664	0,734	0,78	0,812	0,83	0,835	0,843	0,852	0,858	0,852	0,859

Graphiquement (figure 12), la courbe de l'avancement de la réaction de sulfonation en fonction du temps présente un palier pour un degré d'avancement de 0,86. Ce palier doit correspondre à l'équilibre entre la réaction de sulfonation du m-xylène et la réaction de désulfonation de l'acide m-xylène-4-sulfonique, ce qu'on va vérifier expérimentalement en partant d'acide sulfonique.

III.2.2. Equilibre sulfonation-désulfonation

S'il existe réellement un équilibre entre la réaction de désulfonation et celle de sulfonation, on doit, en partant de deux systèmes opposés et stoechiométriquement équivalents, arriver à une même composition à l'équilibre. Cela a été réalisé expérimentalement de la manière suivante : on effectue des réactions de sulfonation et de désulfonation en partant du même nombre de moles respectivement de m-xylène et d'acide m-xylène-4-sulfonique au contact d'un même volume d'acide sulfurique de concentration constante et d'une phase organique auxiliaire identique. Opérant sous agitation à une vitesse supérieure au seuil défini précédemment, on constate qu'après introduction d'acide m-xylène-4-sulfonique en phase sulfurique, il apparaît dans la phase organique auxiliaire du m-xylène ; on en déduit que la réaction de désulfonation est effectivement possible dans les conditions opératoires utilisées. Les résultats relatifs à 3 séries d'essais sont rapportés dans le tableau XVI et illustrés graphiquement sur la figure 13.

L'avancement de la réaction de désulfonation est calculé comme indiqué en partie expérimentale et pour plus de clarté on a converti les résultats en nombre de moles d'acide sulfonique N_{AS} présentes à l'instant t en phase sulfurique. Il est constaté que dans tous les cas on arrive à la même composition à l'équilibre puisque les courbes sulfonation-désulfonation en fonction du temps admettent la même tangente horizontale. En outre, comme l'exige la stoechiométrie de l'équilibre, l'avancement augmente quand la concentration en acide sulfurique croît. On a donc bien affaire à un véritable équilibre chimique. Le calcul des diverses constantes de vitesse et d'équilibre va d'ailleurs fournir des preuves supplémentaires.

III.2.3. Détermination des constantes de vitesse

Lorsque la réaction de sulfonation en système hétérogène est freinée par la réaction inverse de désulfonation, les équations précédemment établies doivent être remaniées.

La vitesse de la réaction de sulfonation est comme on l'a vu précédemment :

$$v_{mx} = - \frac{1}{V} \frac{dN_{MX}}{dt} = \frac{k'_{mx} \cdot N'_{MX}}{V \cdot N'} \quad [39]$$

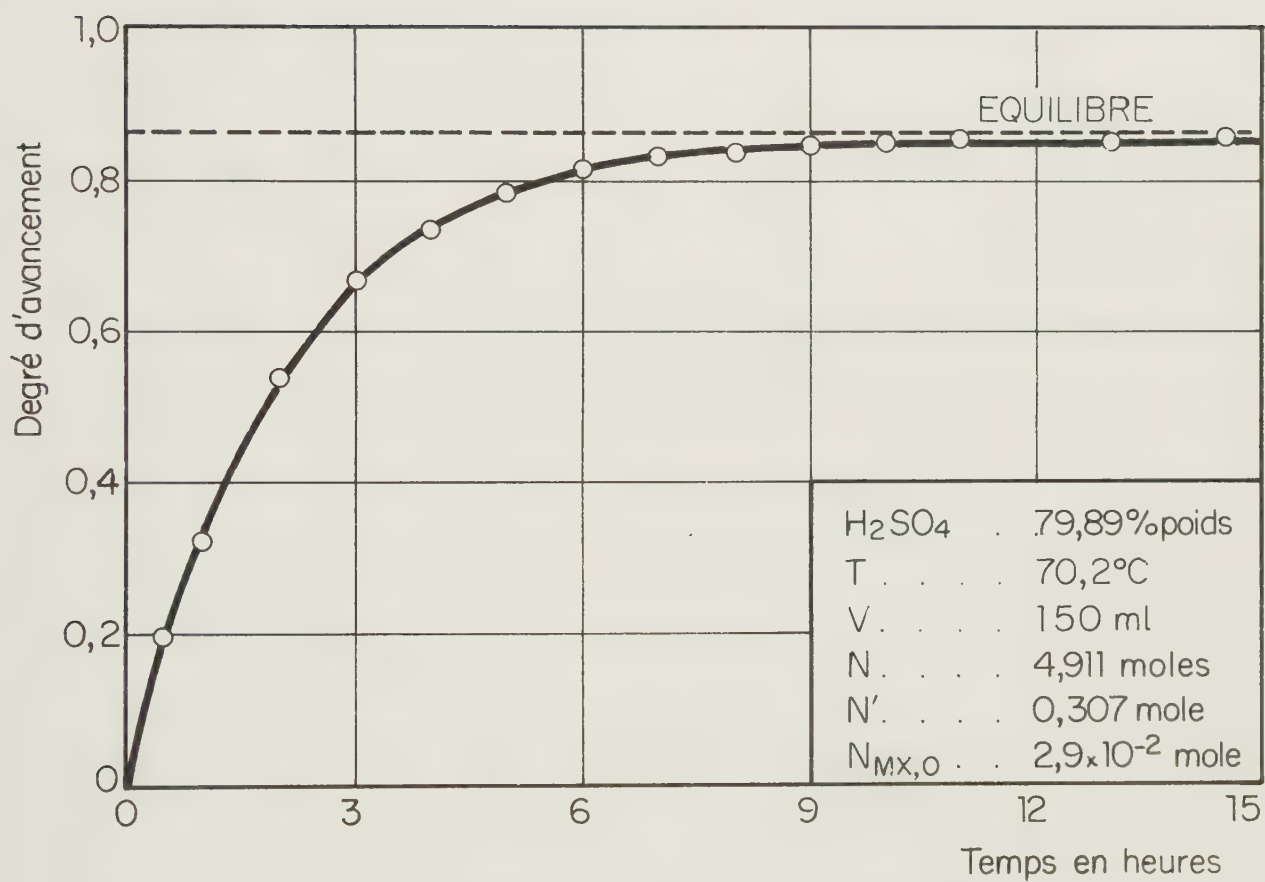


Fig.12. MISE EN EVIDENCE DE LA REACTION DE DESULFONATION

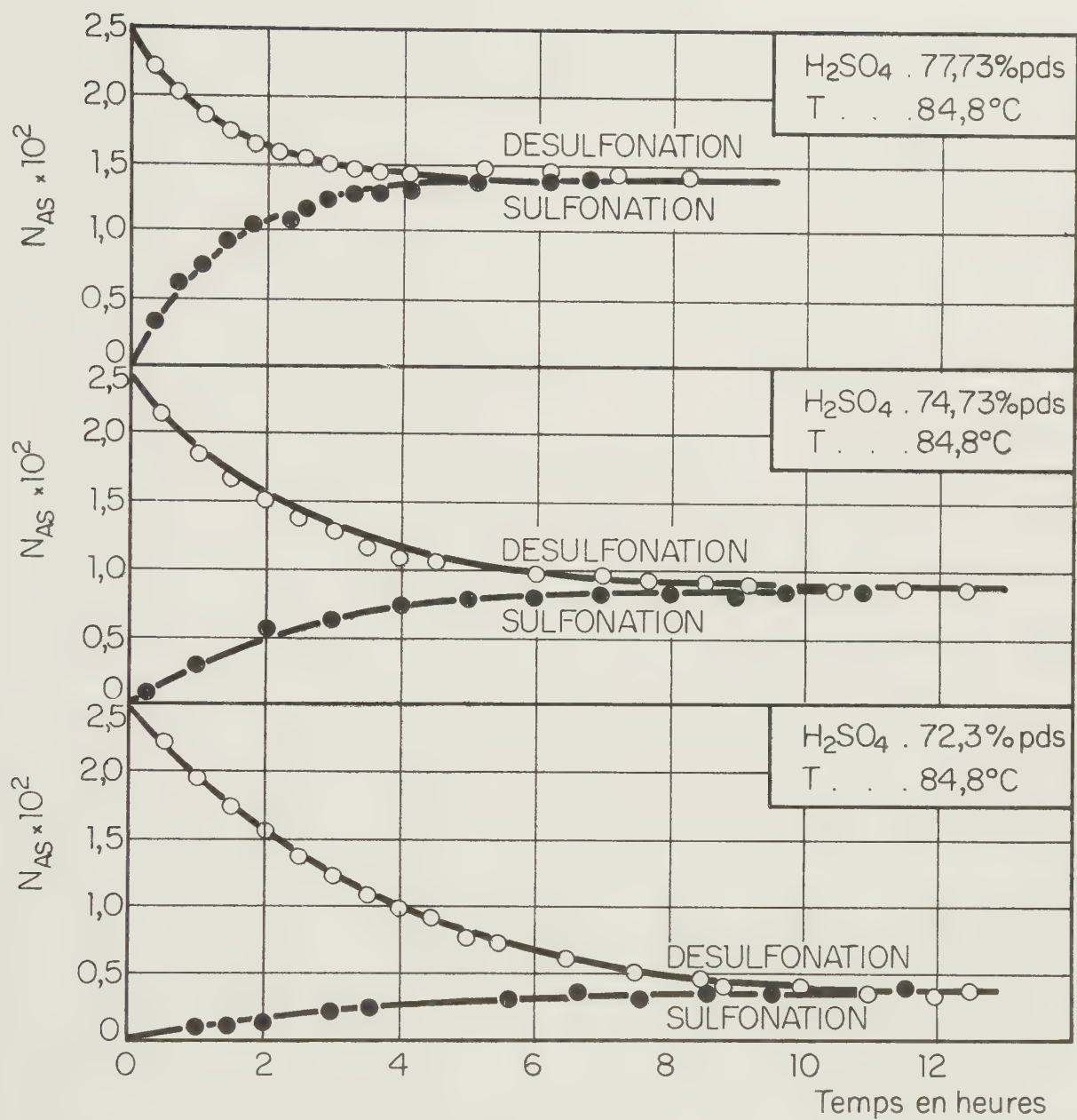


Fig. 13. SULFONATION REVERSIBLE DU m -XYLENE : EVOLUTION VERS L'EQUILIBRE A PARTIR DE SYSTEMES OPPOSES.

TABLEAU XVI

SULFONATION REVERSIBLE DU M-XYLENE A $T = 84,8^{\circ}\text{C}$. EVOLUTION VERS L'EQUILIBRE A PARTIR DE SYSTEMES OPPOSES

H_2SO_4 71,73 % poids				H_2SO_4 74,73 % poids				H_2SO_4 72,3 % poids			
Désulfonation		Sulfonation		Désulfonation		Sulfonation		Désulfonation		Sulfonation	
Temps heures	$N_{\text{AS}} \times 10^2$ moles	Temps heures	$N_{\text{AS}} \times 10^2$ moles	Temps heures	$N_{\text{AS}} \times 10^2$ moles	Temps heures	$N_{\text{AS}} \times 10^2$ moles	Temps heures	$N_{\text{AS}} \times 10^2$ moles	Temps heures	$N_{\text{AS}} \times 10^2$ moles
0	2,49	0	0	0	2,46	0	0	0	2,48	0	0
0,33	2,25	0,33	0,32	0,5	2,16	0,25	0,092	0,5	2,22	1,0	0,094
0,70	2,04	0,70	0,61	1,0	1,88	1,0	0,282	1,0	1,96	1,5	0,111
1,07	1,88	1,07	0,75	1,5	1,67	2,0	0,556	1,5	1,74	2,0	0,141
1,43	1,76	1,43	0,95	2,0	1,53	3,0	0,625	2,0	1,57	3,0	0,215
1,8	1,66	1,8	1,05	2,5	1,39	4,0	0,723	2,5	1,38	3,62	0,255
2,17	1,60	2,17	1,09	3,0	1,29	5,0	0,781	3,0	1,21	4,64	0,310
2,55	1,54	2,53	1,17	3,5	1,17	6,0	0,806	3,0	1,19	5,64	0,350
2,92	1,51	2,50	1,24	4,0	1,10	7,0	0,837	3,5	1,09	6,64	0,337
3,28	1,48	3,27	1,29	4,5	1,07	8,0	0,844	4	0,968	7,55	0,366
3,65	1,45	3,64	1,30	6,0	0,961	9,0	0,831	4,45	0,909	8,55	0,356
4,15	1,42	4,13	1,33	7,0	0,967	9,75	0,850	5,0	0,800	9,55	0,404
5,2	1,45	5,13	1,36	7,69	0,92	10,9	0,861	5,5	0,719	11,55	0,387
6,2	1,47	6,13	1,37	8,5	0,901			5,5	0,710	12,55	
7,2	1,44	6,75	1,40	9,2	0,897			6,5	0,617		
8,26	1,43			10,5	0,865			7,5	0,539		
				11,5	0,878			8,5	0,474		
				12,4	0,867			8,86	0,423		
								10,0	0,419		
								12,0	0,348		
								12,5	0,393		
N = 5,066 mole N' = 0,309 mole $N_{\text{AS},0} = 2,49 \cdot 10^{-2}$ mole V = 0,15 l				N = 7,11 mole N' = 0,310 mole $N_{\text{AS},0} = 2,46 \cdot 10^{-2}$ mole V = 0,2 l				N = 6,662 N' = 0,309 $N_{\text{AS},0} = 2,48 \cdot 10^{-2}$ V = 0,18 l			
				N = 7,115 mole N' = 0,306 mole $N_{\text{MX},0} = 2,46 \cdot 10^{-2}$ mole V = 0,2 l				N = 6,648 N' = 0,311 $N_{\text{MX},0} = 2,48 \cdot 10^{-2}$ V = 0,18 l			

On introduit maintenant N_{AS} , le nombre de moles d'acide sulfonique présentes à l'instant t en phase sulfurique. Il est clair que :

$$N_{AS} = N_{MX,o} - N_{MX} \quad [40]$$

L'expression [39] compte-tenu de [40] s'écrit :

$$v_{MX} = + \frac{1}{V} \frac{dN_{AS}}{dt} = \frac{k'_{MX} \cdot N \cdot (N_{MX,o} - N_{AS})}{N' \cdot V} \quad [41]$$

Par analogie avec les notations employées habituellement en système homogène, on posera $\vec{k} = \frac{k'_{MX} \cdot N}{N'}$ [42] simplifiant dans [41] par le volume V et introduisant $\vec{k}$, il vient : $\vec{v} = \frac{dN_{AS}}{dt} = \vec{k} (N_{MX,o} - N_{AS})$ [43] avec $\vec{v} = V \cdot v_{MX}$

On suppose la réaction de désulfonation d'ordre 1 par rapport à l'acide sulfonique. Sa vitesse $\overleftarrow{v}$ est :

$$\overleftarrow{v} = \frac{-dN_{AS}}{dt} = \overleftarrow{k} N_{AS} \quad [44]$$

$\overleftarrow{k}$ désignant alors la constante de vitesse de désulfonation.

La vitesse nette de transformation sera la différence entre $\vec{v}$ et $\overleftarrow{v}$:

$$\frac{dN_{AS}}{dt} = \vec{k} (N_{MX,o} - N_{AS}) - \overleftarrow{k} N_{AS} \quad [45]$$

Si $N_{MX,e}$ et $N_{AS,e}$ représentent les quantités de m-xylène et d'acide sulfonique présentes à l'équilibre, il vient en intégrant l'expression classique de la vitesse de réactions opposées d'ordre 1 :

$$(\vec{k} + \overleftarrow{k}) t = \vec{k} \frac{N_{MX,o}}{N_{AS,e}} = 2,3 \log \frac{N_{AS,e}}{N_{AS,e} - N_{AS}} \quad [46]$$

Il est commode d'utiliser le degré d'avancement A de la réaction de sulfonation, accessible facilement en chromatographie. Si A_e désigne le degré d'avancement à l'équilibre, il vient :

$$(\vec{k} + \overleftarrow{k}) t = \frac{\vec{k} t}{A_e} = 2,3 \log \frac{A_e}{A_e - A} \quad [47]$$

On peut utiliser aussi le degré d'avancement A' de la réaction de désulfonation, à condition d'intervertir $\vec{k}$ et $\overleftarrow{k}$:

$$(\vec{k} + \overleftarrow{k}) t = \frac{\overleftarrow{k} t}{A'e} = 2,3 \log \frac{A'e}{A'e - A'} \quad [48]$$

On définit, par analogie avec les réactions en système homogène, une constante d'équilibre K' :

$$K' = \frac{k \xrightarrow{\quad} N_{AS,e}}{k \xleftarrow{\quad} N_{MX,e}} = \frac{\text{Nombre de moles d'acide sulfonique en phase aqueuse}}{\text{Nombre de moles de m-xylène en phase organique}} \quad [49]$$

On va pouvoir vérifier la cohérence de toutes ces formules en utilisant les trois séries d'essais sulfonation-désulfonation déjà cités.

Tout d'abord graphiquement (figure 14) portant $\log (Ae-A)$ pour la réaction de sulfonation et $\log (A'e-A')$ pour celle de désulfonation en fonction du temps, on obtient des droites, ce qui justifie l'ordre unitaire adopté pour l'acide sulfonique au cours de sa désulfonation. A partir des valeurs des pentes et des avancements à l'équilibre, on calcule par application des équations [47] et [48] les valeurs k et k' . Le contrôle de l'homogénéité des résultats est fourni par l'accord entre la valeur de la constante d'équilibre expérimentale déterminée par la composition du système à l'équilibre, K'_{exp} et celle que donne le rapport des constantes de vitesse, soit $K'_{calc} = k/k'$.

Toutes ces grandeurs ont été rapportées dans le tableau XVII.

TABLEAU XVII

VERIFICATION DE LA COHERENCE DES DONNEES DE L'EQUILIBRE SULFONATION DU
M-XYLENE-DESULFONATION DE L'ACIDE M-XYLENE-4-SULFONIQUE

A T = 84,8°C EN SYSTEME HETEROGENE

H ₂ SO ₄ % poids		72,3	74,73	77,73
10 ⁴ $\frac{\rightarrow}{k}$ en mn ⁻¹	Sulfonation	7,0	26,3	71
	Désulfonation	8,6	26,6	74,6
10 ³ $\frac{\leftarrow}{k}$ en mn ⁻¹	Sulfonation	3,82	4,84	5,42
	Désulfonation	4,64	4,89	5,7
K' _{exp}	Sulfonation	0,185	0,543	1,31
	Désulfonation	0,185	0,543	1,31
K' _{calc}	Sulfonation	0,184	0,544	1,31
	Désulfonation	0,185	0,544	1,31

Au vu des résultats de ce tableau, il est clair que l'on a bien affaire à un véritable équilibre chimique, puisque pour chaque série d'essais les valeurs des constantes K'_{exp} et K'_{calc} sont égales.

III.2.4. Influence de l'agitation

En système à deux phases, lorsque l'on essaie d'effectuer la réaction de désulfonation de l'acide m-xylène-4-sulfonique sans agitation, on n'observe aucun relargage de m-xylène au profit de la phase organique auxiliaire. De même en système homogène la densité optique des solutions d'acide sulfonique dans l'acide sulfurique demeure constante. Donc sans agitation la réaction de désulfonation est bloquée et aucun équilibre n'est observé.

Sous agitation par contre, l'équilibre désulfonation-sulfonation est atteint. Cela peut être expliqué de la manière suivante : Avec agitation en système biphasé la constante de vitesse de la réaction de désulfonation est $\overset{\leftarrow}{k}$ tandis que celle de la sulfonation est :

$$\vec{k} = k'_{mx} \frac{N}{N'} = k_{mx} \beta \frac{N}{N'}$$

L'équilibre décelable est obtenu, car $\overset{\leftarrow}{k}$ et $\vec{k} = k_{mx} \beta \frac{N}{N'}$ sont comparables, bien que $\overset{\leftarrow}{k}$ soit plus grand.

Sans agitation la sulfonation est modifiée par l'intermédiaire de $\beta \frac{N}{N'}$ et sa constante de vitesse devient $\vec{k} = k_{mx}$, c'est-à-dire celle en phase homogène. Comme $\beta \frac{N}{N'}$ est de l'ordre de 10^{-3} , on conçoit que dans ce cas $\vec{k} = k_{mx}$ soit supérieur à $\overset{\leftarrow}{k}$. En phase homogène, la sulfonation l'emporte donc nettement sur la désulfonation. Néanmoins celle-ci fournit un peu de m-xylène, mais l'équilibre du système biphasé ne peut plus être atteint du fait que le m-xylène formé n'est pas transféré de la phase aqueuse vers la phase organique comme c'est le cas sous agitation.

Dans certaines conditions expérimentales limites, par exemple avec $H_2SO_4 = 69,88\%$ et $T = 84,8^\circ C$, si en système hétérogène sous agitation la réaction de désulfonation constitue la réaction principale, par contre en système homogène on vérifie expérimentalement que la sulfonation est toujours la réaction principale. Dans ce cas, le système réactionnel à deux phases présente un comportement apparemment contradictoire, puisque suivant l'agitation, il permet d'effectuer deux réactions opposées : la désulfonation (sous agitation) et la sulfonation (sans agitation). On a rassemblé dans le tableau XVIII les résultats relatifs à un tel milieu réactionnel.

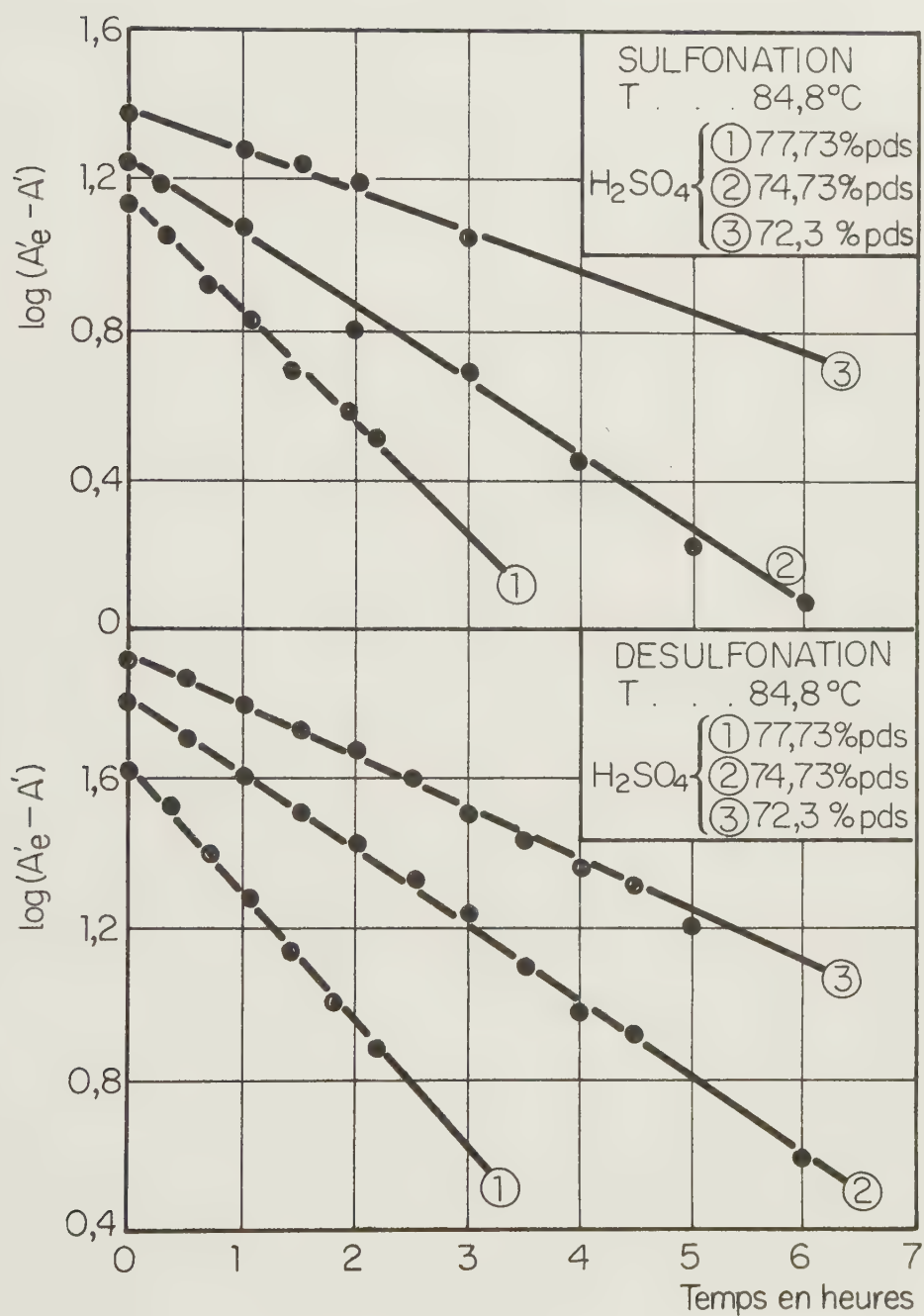


Fig.14. DETERMINATION DES CONSTANTES $\vec{k}$ et $\overleftarrow{k}$

TABLEAU XVIII

EQUILIBRE SULFONATION-DESULFONATION : INFLUENCE DE L'AGITATION

T = 84,8°C H₂SO₄ : 69,88-69,63 % poids

Système réactionnel	A deux phases avec agitation(hétérogène)	A deux phases sans agitation	Homogène	Homogène
Réactif de départ	Acide m-xylène-4-sulfonique	Acide m-xylène-4-sulfonique	Acide m-xylène-4-sulfonique (1)	m-xylène (2)
Réaction mesurable	DESULFONATION	AUCUNE	AUCUNE	SULFONATION
Méthode de mesure	Chromatographie (phase organique)	Chromatographie (phase organique)	Spectrophotométrie UV	Spectrophotométrie UV
$\vec{k} + \overset{\leftarrow}{k}$	$\# \overset{\leftarrow}{k}$			$\# \vec{k} = k_{mx}$
$(\vec{k} + \overset{\leftarrow}{k})mn^{-1}$	$3,76 \cdot 10^{-3}$			$4,5 \cdot 10^{-2}$
$\vec{k} mn^{-1}$	$\approx 4 \cdot 10^{-5}$ (3)			$4,12 \cdot 10^{-2}$
$\overset{\leftarrow}{k} mn^{-1}$	$\# 3,76 \cdot 10^{-3}$			$3,76 \cdot 10^{-3}$

(1) solution 10^{-4} M dans l'acide sulfurique.

(2) la réaction est effectuée dans un réacteur. A des intervalles de temps convenables on fait des prises de 2 ml, qui trempées par mélange avec 2 ml d'acide sulfurique glacé, sont analysées par spectrophotométrie UV.

(3) valeur estimée en prenant $\beta \frac{N}{N'}$ de l'ordre de 10^{-3}

III.2.5. Influence de l'acidité

L'étude de l'influence de l'acidité a été menée d'une part pour elle-même en vue d'obtenir des résultats quantitatifs sur la réactivité des acides m-xylène-4-sulfonique et p-xylène sulfonique dans un domaine expérimental peu étudié (température relativement basse 70-85°C et acidité relativement forte 70-80 % poids en acide sulfurique) et d'autre part en vue d'obtenir des renseignements sur le mécanisme réactionnel.

L'acidité du milieu étant repérée par la fonction d'acidité de Hammett H_o , on construira des corrélations du type :

$$\log \overset{\leftarrow}{k} = a (-H_o) + b \quad [50]$$

$\overset{\leftarrow}{k}$ représente la constante de vitesse de la réaction de désulfonation. Les tableaux XIX et XX rassemblent les résultats relatifs à la désulfonation à 84,8°C de l'acide m-xylène-4-sulfonique et p-xylène-sulfonique respectivement. On notera que certaines constantes ont été obtenues à partir des données à l'équilibre de la réaction de sulfonation plus accessible expérimentalement.

TABLEAU XIX

DESULFONATION DE L'ACIDE M-XYLENE-4-SULFONIQUE A T = 84,8°C

H ₂ SO ₄ % poids	69,63	72,3	74,73	77,73	79,89
- H _o 25°C	5,74	6,14	6,51	6,98	7,32
10 ³ $\overset{\leftarrow}{k}$ mn ⁻¹	3,96 (1)	4,64 (2)	4,89 (2)	5,70 (2)	6,87 (3)
3 + log $\overset{\leftarrow}{k}$	0,598	0,666	0,689	0,756	0,837

- (1) réaction de désulfonation prépondérante
- (2) réaction de désulfonation et réaction de sulfonation comparables (moyenne de 2 mesures)
- (3) réaction de sulfonation prépondérante (exploitation des données à l'équilibre)

TABLEAU XX

DESULFONATION DE L'ACIDE P-XYLENE-SULFONIQUE A $T = 84,8^{\circ}\text{C}$

H_2SO_4 % poids	72,17	74,14	77,5	80,16
$-\text{H}_0$ 25°C	6,12	6,42	6,94	7,37
$10^4 \bar{k} \text{ mn}^{-1}$	3,28 (1)	4,11 (1)	6,93 (1)	9,60 (2)
$4 + \log \bar{k}$	0,516	0,613	0,841	0,982

(1) réaction de désulfonation en cinétique initiale

(2) réaction de désulfonation prépondérante (exploitation des données à l'équilibre)

Graphiquement (figure 15), portant $\log \bar{k}$ en fonction de $-\text{H}_0$ pour les deux acides sulfoniques étudiés, on obtient deux droites de pente très nettement inférieure à l'unité. Les coefficients a et b de l'équation [50], calculés par la méthode des moindres carrés, sont réunis dans le tableau XXI.

TABLEAU XXI

INFLUENCE DE L'ACIDITE : VALEUR DES COEFFICIENTS a ET b A $84,8^{\circ}\text{C}$

Composé	a	b	Paramètres de corrélation
Acide m-xylène-4-sulfonique	$0,141 \pm 0,005$	-3,215	$\rho = 0,985 \quad \sigma = 0,014$
Acide p-xylène-sulfonique	$0,38 \pm 0,02$	-5,83	$\rho = 0,9983 \quad \sigma = 0,011$

L'intervalle de confiance sur a est donné pour une probabilité de 95 %. Le coefficient de corrélation et l'écart type résiduel sont désignés comme d'habitude par les lettres ρ et σ respectivement.

III.2.6. Influence de la température

L'étude de l'influence de la température n'a été effectuée que pour une seule acidité (H_2SO_4 à 79,89 %) et un seul composé, l'acide m-xylène-4-sulfonique, dans le but de comparer les énergies d'activation des réactions de sulfonation et de désulfonation. Expérimentalement, les constantes de vitesse de désulfonation ont été déterminées à partir de la réaction de sulfonation poursuivie jusqu'à l'équilibre. Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau XXII.

TABLEAU XXII

DESULFONATION DE L'ACIDE M-XYLENE-4-SULFONIQUE
DANS H_2SO_4 A 79,89 % : EFFET DE LA TEMPERATURE

T °C	70,2	75,4	79,3	85,1
$10^3/T^\circ\text{K}$	2,9137	2,8703	2,8385	2,7925
$10^3 \cdot \vec{k} \text{ mn}^{-1}$	6,92	10,96	17,3	29,3
$10^3 \cdot \overleftarrow{k} \text{ mn}^{-1}$	1,14	2,24	3,5	7,1
$3 + \log \overleftarrow{k}$	0,057	0,350	0,544	0,851

Sur la figure 16, portant $3 + \log \overleftarrow{k}$ en fonction de $10^3/T^\circ\text{K}$, on obtient une droite dont la pente permet de calculer une énergie d'activation $\bar{E}$ qui vaut 29,4 kcal/mole. On verra par la suite qu'en système homogène et à la même acidité, l'énergie d'activation de la réaction de sulfonation $\bar{E}$ est de 20,1 kcal/mole. Par la relation $\Delta H = \bar{E} - \bar{E}$, on calcule une chaleur de réaction de sulfonation ΔH de - 9,3 kcal/mole à cette acidité. La réaction de sulfonation est donc exothermique, elle est défavorisée par une élévation de température.

III.2.7. Variation du rapport de réactivité

A 84,8°C, la variation du rapport de réactivité S, calculé à partir des constantes individuelles de désulfonation, est rapportée dans le tableau XXIII

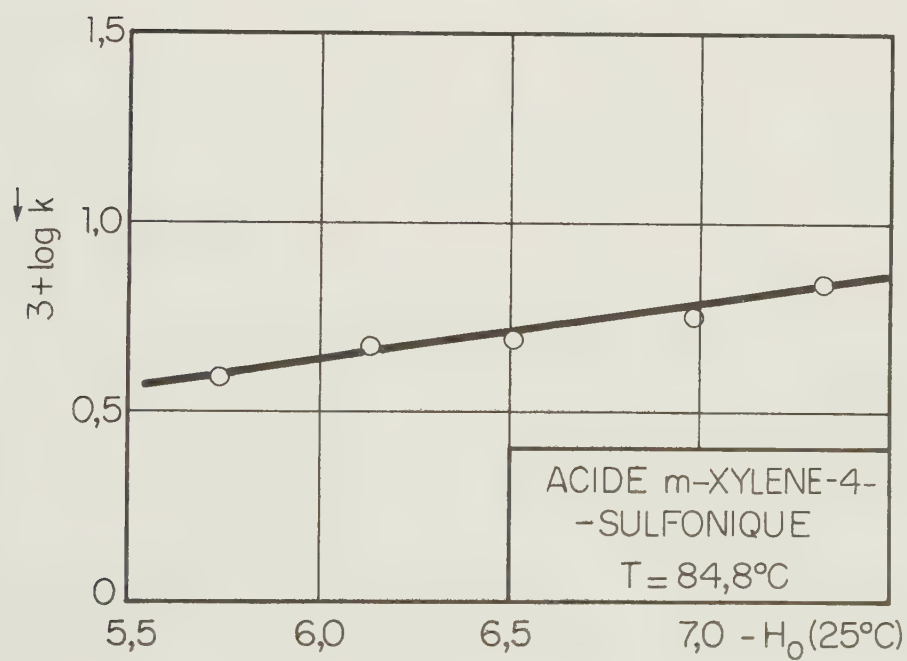
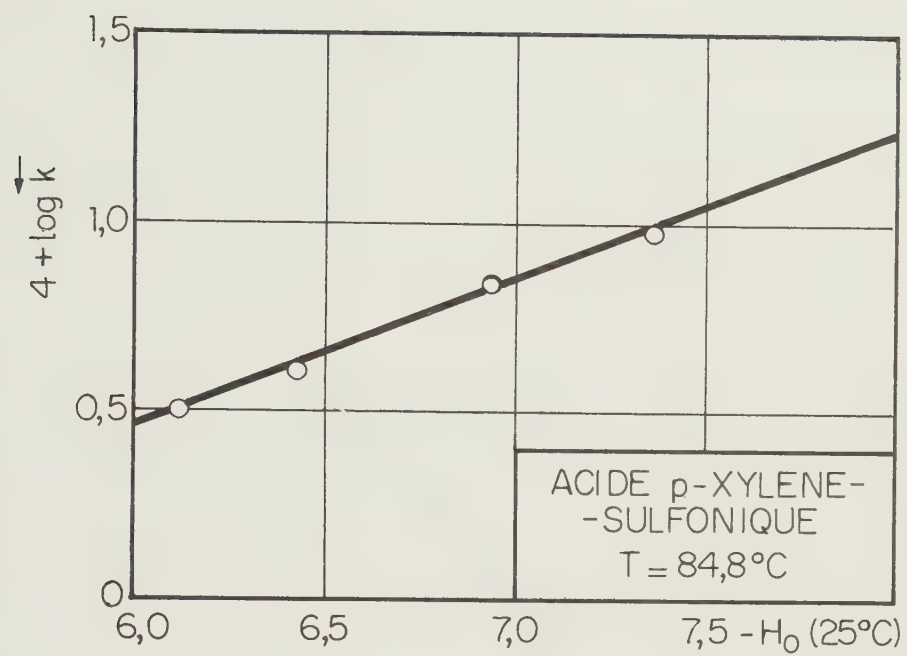


Fig. 15. DESULFONATION DES ACIDES XYLENE-SULFONIQUES

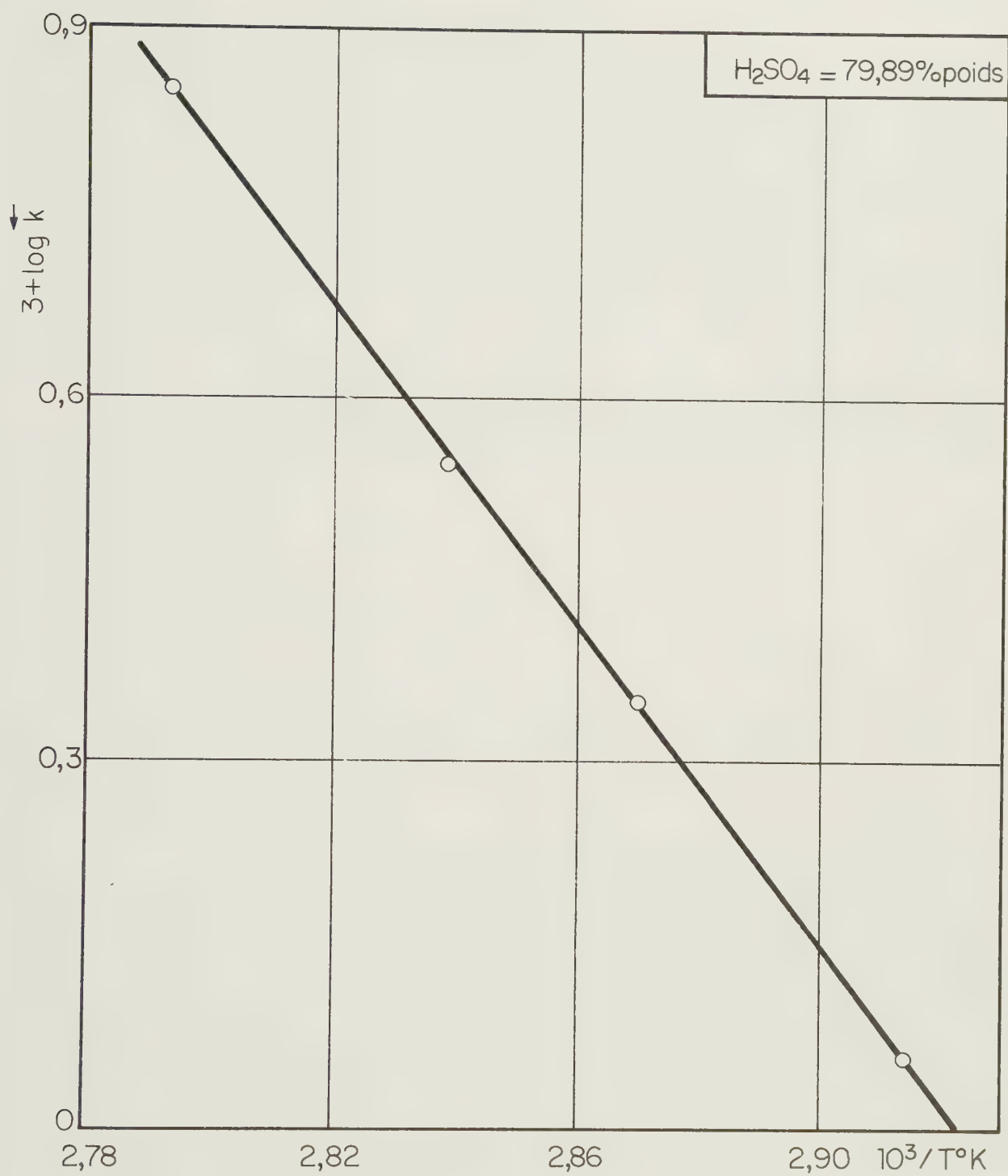


Fig.16. EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA REACTION DE DESULFONATION DE L'ACIDE m-XYLENE-4- SULFONIQUE.

TABLEAU XXIIIVARIATION DU RAPPORT DE REACTIVITE S AVEC L'ACIDITE A $T = 84,8^{\circ}\text{C}$

H_2SO_4 % poids	69,63	72,3	74,73	77,73	79,89
- H_2O 25°C	5,74	6,14	6,51	6,98	7,32
S	21,3	17,1	13,9	10,75	8,9

Lorsque l'acidité augmente, le rapport de réactivité S, qui mesure la sélectivité de la réaction de désulfonation, diminue. En effet augmenter l'acidité à température constante équivaut à accroître la sévérité des conditions opératoires, d'où une diminution de la sélectivité.

III.3. SULFONATION EN SYSTEME HOMOGENE

III.3.1. Ordre par rapport au xylène

En système homogène, l'équilibre sulfonation-désulfonation est très fortement déplacé en faveur de l'acide sulfonique. On a d'ailleurs vérifié dans cette étude que la réaction de désulfonation est inaccessible aux mesures cinétiques.

La réaction globale peut s'écrire, pour le m-xylène par exemple :



a désigne la concentration en m-xylène et x la concentration d'acide sulfonique qui apparaît. Si l'on opère avec un grand excès d'acide sulfurique, la vitesse v_{mx} est donnée par :

$$v_{mx} = - \frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)^q \quad [52]$$

Si l'on fait l'hypothèse $q = 1$, on arrive par intégration à l'expression classique des cinétiques d'ordre 1.

$$k_{\text{mx}} \cdot t = 2,3 \log \frac{a}{a-x} \quad [53]$$

On peut remplacer les termes de concentration par les densités optiques $D(t)$ qui leur sont proportionnelles, en vertu de l'expression :

$$D(t) = \zeta, C, 1 \quad 54$$

où l est la largeur de la cuve du spectrophotomètre UV, ϵ le coefficient d'extinction molaire en $\text{mole}^{-1}\text{-l-cm}^{-1}$ et c la concentration en mole/l. Si l'on tient compte du fait que la densité optique du mélange est pratiquement celle de l'acide sulfonique qui apparaît le coefficient d'extinction molaire ϵ du m-xylène étant de deux ordres de grandeur inférieur à celui de l'acide sulfonique, la densité optique finale D_{∞} sera proportionnelle à a et $D_{\infty} - D(t)$ à $a-x$, de sorte que k_{mx} sera donné par l'expression :

$$k_{\text{mx}} \cdot t = 2,3 \log \frac{D_{\infty}}{D_{\infty} - D(t)} \quad [55]$$

Il est donc nécessaire d'attendre la fin de la réaction de sulfonation pour pouvoir déterminer k_{max} avec l'aide de D_{∞} , densité optique finale. En pratique, la réaction peut être considérée comme terminée après 7 ou 8 temps de demi-réaction. Pour le m-xylène on opérera à des longueurs d'onde comprises entre 230 et 240 nm avec une concentration initiale de m-xylène de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4}$ mole/l. Les résultats relatifs à un essai-type sont rassemblés dans le tableau XXIV.

Graphiquement on a porté sur la figure 17 $\log [D_{\infty} - D(t)]$ en fonction du temps. On obtient une excellente droite jusqu'à un avancement de 94 %. L'ordre par rapport au m-xylène est donc bien 1.

TABLEAU XXIV

DETERMINATION DE L'ORDRE PAR RAPPORT AU M-XYLENE

 H_2SO_4 : 85,48 % $T = 25,0^\circ\text{C}$ $[\text{m-xylène}] \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$ $\lambda = 240 \text{ nm}$

Temps mn et s	D (t)	$D_{\infty} - D(t)$	$2 + \log_{10} [D_{\infty} - D(t)]$
0		0,578	1,762
0,35	0,197	0,381	1,581
0,40	0,224	0,354	1,549
0,45	0,250	0,328	1,516
0,50	0,272	0,306	1,486
0,55	0,294	0,284	1,453
1,05	0,333	0,245	1,389
1,10	0,349	0,229	1,360
1,15	0,365	0,213	1,328
1,20	0,379	0,199	1,299
1,25	0,391	0,187	1,272
1,35	0,418	0,160	1,204
1,40	0,429	0,149	1,173
1,45	0,440	0,138	1,140
1,50	0,449	0,129	1,110
1,55	0,457	0,121	1,083
2,00	0,465	0,113	1,053
2,40	0,512	0,066	0,819
3,00	0,528	0,050	0,699
3,30	0,544	0,034	0,531
4,00	0,552	0,026	0,415
4,30	0,561	0,017	0,230
5,00	0,565	0,013	0,114
7,00	0,571		
9,00	0,576		
11,00	0,574		
13,00	0,576		
15,00	0,578		
17,00	0,578		
19,00	0,578		
∞	0,578		

$$k_{\text{mx}} = 0,832 \text{ mn}^{-1}$$

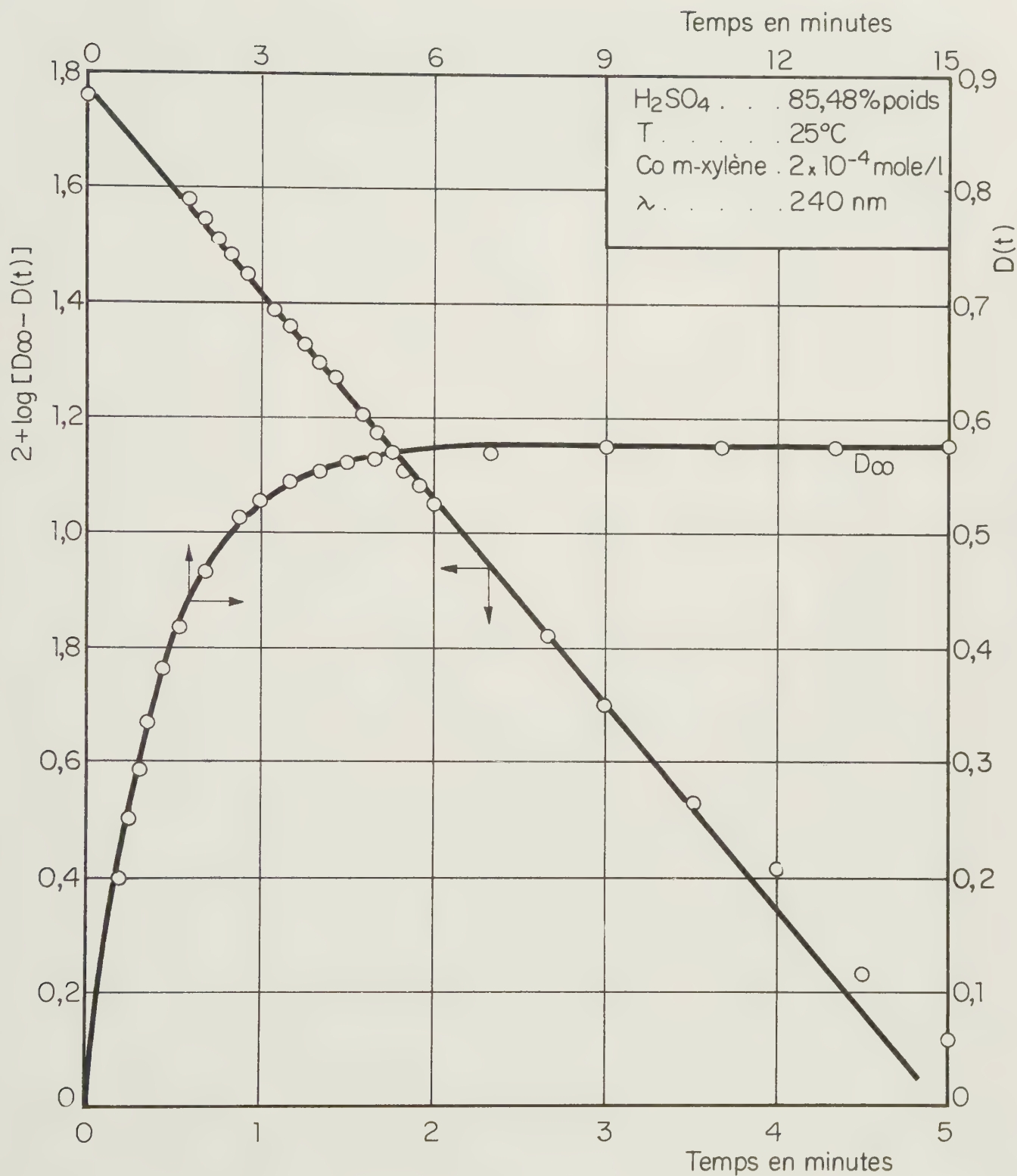


Fig. 17. DETERMINATION DE L'ORDRE COURANT PAR RAPPORT AU m-XYLENE.

Pour le p-xylène, on a opéré à des longueurs d'onde comprises entre 280 et 286 nm à des concentrations initiales en p-xylène voisines de $3 \cdot 10^{-4}$ mole/l. Les résultats relatifs à un essai sont rapportés dans le tableau XXV. Graphiquement (figure 18) on obtient aussi une excellente vérification de l'ordre 1 par rapport au p-xylène, puisque portant $2 + \log [\bar{D}_{\infty} - D(t)]$ en fonction du temps on obtient une droite jusqu'à un avancement de la réaction de sulfonation de l'ordre de 94 %.

TABLEAU XXV

DETERMINATION DE L'ORDRE PAR RAPPORT AU P-XYLENE

 H_2SO_4 : 85,48 % $T = 25,0^\circ\text{C}$ $[\text{p-xylène}]_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$ $\lambda = 284 \text{ nm}$

Temps mn	D (t)	$D_\infty - D(t)$	$2 + \log_{10} [D_\infty - D(t)]$
0		0,509	1,707
1,5	0,166	0,343	1,535
2,0	0,209	0,300	1,477
2,5	0,247	0,262	1,417
3,0	0,281	0,228	1,358
3,5	0,308	0,201	1,303
4,0	0,332	0,177	1,248
4,5	0,350	0,159	1,201
5,0	0,372	0,137	1,137
5,5	0,387	0,122	1,086
6,0	0,403	0,106	1,025
6,5	0,416	0,093	0,968
7,0	0,426	0,083	0,919
7,5	0,436	0,073	0,863
8,0	0,445	0,064	0,806
9,0	0,460	0,049	0,690
10,0	0,471	0,038	0,580
11,0	0,480	0,029	0,462
12,0	0,489	0,020	0,301
13,0	0,495		
15,0	0,502		
17,0	0,505		
19,0	0,508		
21,0	0,509		
23,0	0,509		
25,0	0,511		
26,0	0,509		
∞	0,509		

$$k_{\text{px}} = 0,260 \text{ mn}^{-1}$$

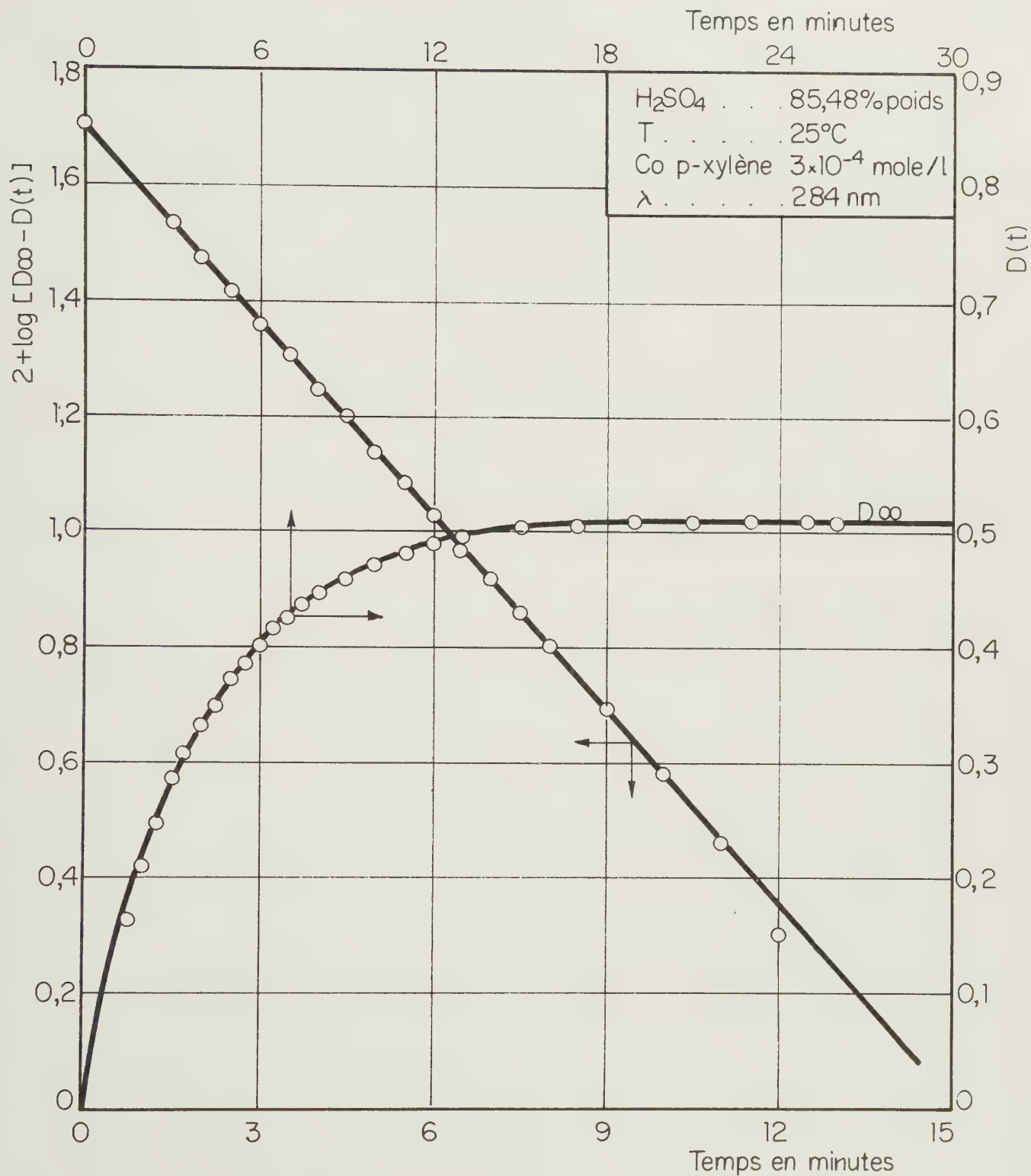


Fig.18. DETERMINATION DE L'ORDRE COURANT PAR RAPPORT AU p-XYLENE

III.3.2. Influence de l'acidité

L'étude de l'influence de l'acidité sur la vitesse de sulfonation des m. et p-xylènes en système homogène a été effectuée à 25°C pour elle-même et en vue d'obtenir des informations sur le mécanisme réactionnel. De même qu'en système hétérogène on utilisera les corrélations :

$$\log k \left\{ \begin{matrix} \text{mx} \\ \text{px} \end{matrix} \right. = \alpha_1 \log a_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7} + \beta_1 \quad [36]$$

$$\log k \left\{ \begin{matrix} \text{mx} \\ \text{px} \end{matrix} \right. = \alpha_2 \log_{10} a_{\text{H}_3\text{SO}_4} + \beta_2 \quad [37]$$

Les résultats de l'étude sont rassemblés dans le tableau XXVI.

TABLEAU XXVI

SULFONATION HOMOGÈNE DES M. ET P-XYLÈNES À 25°C : INFLUENCE DE L'ACIDITÉ

H_2SO_4 % poids	$\log a_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}$	$\log a_{\text{H}_3\text{SO}_4^+}$	$k_{\text{mx}} \cdot 10^4$ mn^{-1}	$5 + \log k_{\text{mx}}$	$k_{\text{px}} \cdot 10^3$ mn^{-1}	$6 + \log k_{\text{px}}$
87,78	1,67	3,47	-	-	1561	6,193
86,67	1,25	3,21	19550	5,29	-	-
85,48	0,79	2,90	8370	4,923	260	5,415
83,58	0,01	2,36	3030	4,481	81,4	4,91
82,43	- 0,48	2,02	-	-	41,36	4,617
81,84	- 0,74	1,84	993	3,997	18,6	4,27
80,78	- 1,20	1,50	514,4	3,711	7,55	3,87
80,18	- 1,47	1,31	292,5	3,466	4,29	3,632
79,23	- 1,89	1,00	171,9	3,235	2,4	3,38
78,01	- 2,41	0,61	90,8	2,958	-	-
76,52	- 3,06	0,14	37,92	2,579	-	-
74,88	- 3,74	- 0,38	13,68	2,136	-	-
72,84	- 4,60	- 1,03	3,88	1,588	-	-

Graphiquement on a représenté sur la figure 19 $\log k_{\text{mx}}$ et $\log k_{\text{px}}$ en fonction de $\log a_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}$ et $\log a_{\text{H}_3\text{SO}_4^+}$; on obtient ainsi de bonnes corrélations linéaires. Sur cette figure on a noté les points expérimentaux obtenus pour la sulfonation du p-xylène à 25°C par Kaandorp (67) (71) et celle du m-xylène par Prinsen et Cerfontain (23) (68). Si pour le m-xylène l'accord est excellent, on constate un léger écart avec le p-xylène. Il faut noter que Kaandorp avant de procéder à l'analyse spectrophotométrique de la réaction extrait par le cyclohexane l'aromatique n'ayant pas réagi.

Dans le tableau XXVII on a porté les coefficients $\alpha_1, \beta_1, \alpha_2, \beta_2$ des équations [36] et [37] calculés par la méthode des moindres carrés.

TABLEAU XXVII

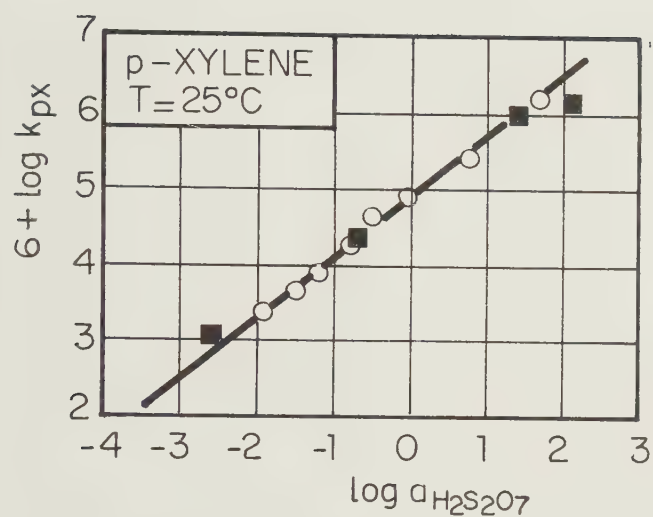
INFLUENCE DE L'ACIDITE : VALEURS DES COEFFICIENTS α ET β A 25°C

Composé	α_1	β_1	Paramètres de corrélacion	α_2	β_2	Paramètres de corrélacion
m-xylène	$0,62 \pm 0,02$ (0,60)	-0,54	$\rho = 0,9995$ $\sigma = 0,033$	$0,86 \pm 0,04$ (0,83)	-2,57	$\rho = 0,999$ $\sigma = 0,05$
p-xylène	$0,79 \pm 0,08$ (0,70)	-1,13	$\rho = 0,9976$ $\sigma = 0,062$	$1,14 \pm 0,11$ (0,96)	-3,81	$\rho = 0,9976$ $\sigma = 0,061$

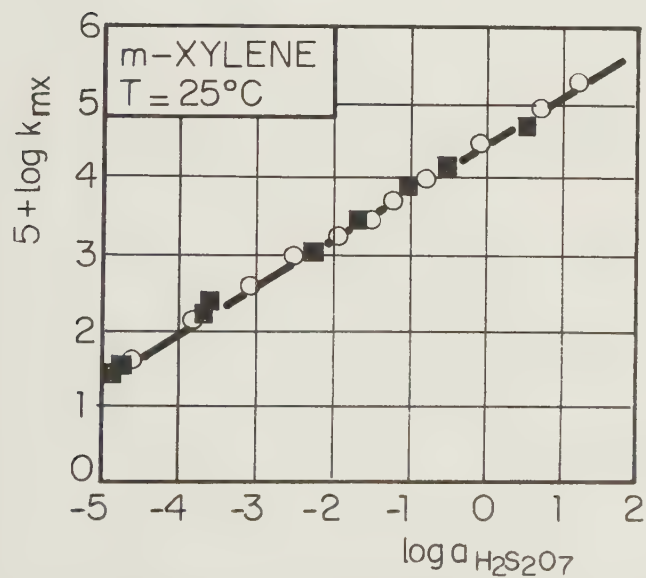
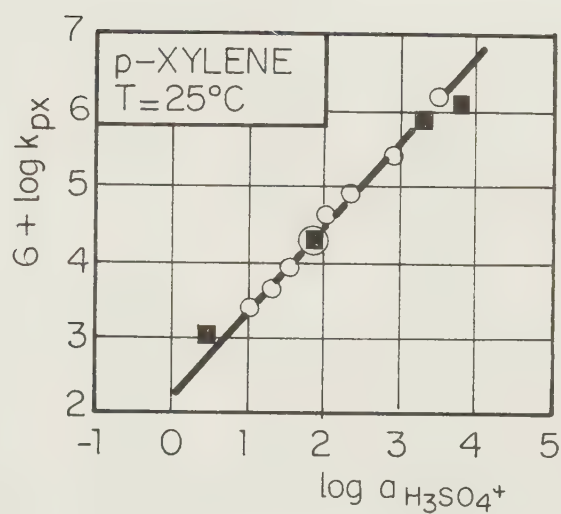
Les valeurs de pente entre parenthèses sont celles citées par Kort et Cerfontain (23).

III.3.3. Influence de la température

L'étude de l'influence de la température sur la vitesse de sulfonation des xylènes a été menée en vue de détecter une influence éventuelle de l'acidité sur l'énergie d'activation. Seul le m-xylène a fait l'objet de ce travail. Les résultats sont rassemblés dans le tableau XXVIII.



■ MESURES DE KAANDORP (67)(71)



■ MESURES DE PRINSEN (23)(68)

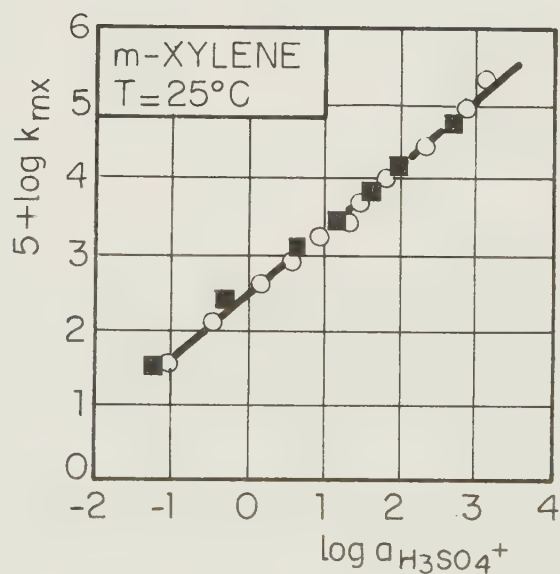


Fig.19. SULFONATION HOMOGÈNE DES META. ET PARA -XYLENES.
INFLUENCE DE L'ACIDITÉ.

TABLEAU XXVIII

SULFONATION HOMOGENE DU M-XYLENE : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

H ₂ SO ₄ % poids	T°C	10 ³ /T°K	10 ⁵ k _{mx} mn ⁻¹	5 + log k _{mx}
78,01	25,0	3,357	908	2,958
	31,65	3,282	1710	3,233
	39,1	3,204	3930	3,594
79,23	25,0	3,357	1720	3,235
	31,5	3,284	3250	3,512
	39,1	3,204	8350	3,922
80,18	25,0	3,357	2930	3,466
	31,4	3,285	5830	3,766
	39,1	3,204	14100	4,149
	46,2	3,133	27300	4,437
80,78	25,0	3,357	5140	3,711
	39,1	3,204	22700	4,356
	39,2	3,203	24400	4,387
81,84	25,0	3,357	9930	3,917
	39,1	3,204	48000	4,681
	39,25	3,203	48900	4,689

Graphiquement, portant sur la figure 20 log k_{mx} en fonction de 1/T on obtient des droites, conformément à la loi d'Arrhénius. On constate que leur pente ne varie pas sensiblement avec la concentration en acide. Les valeurs de l'énergie d'activation sont données dans le tableau XXIX.

TABLEAU XXIX

SULFONATION HOMOGENE DU M-XYLENE : VALEUR DE L'ENERGIE D'ACTIVATION $\vec{E}$

H ₂ SO ₄ % poids	78,01	79,23	80,18	80,78	81,84
$\vec{E}$ kcal/mole	19,2	20,8	20,1	19,9	20,7

Il semble que l'énergie d'activation soit indépendante de la concentration en acide sulfurique. Sa valeur moyenne est $\vec{E} = 20,1 \pm 0,9$ kcal/mole entre 78 et 82 % poids H₂SO₄. Ce résultat peut paraître surprenant, car il va

à l'encontre des résultats obtenus avec les autres hydrocarbures aromatiques pour lesquels l'énergie d'activation diminue quand l'acidité augmente. Il est cependant corroboré par Kaandorp (66) dans son étude de la sulfonation homogène du p-xylène : entre 72 et 89 % poids H_2SO_4 , l'énergie d'activation ne varie pas et est égale à $22,8 \pm 0,7$ kcal/môle.

III.3.4. Variation du rapport de réactivité

Dans le tableau XXX on a porté les valeurs du rapport de réactivité S calculé à partir des résultats expérimentaux à 25°C à des acidités variables.

TABLEAU XXX

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ACIDE SULFURIQUE
SUR LA VALEUR A 25°C DU RAPPORT DE REACTIVITE S

H_2SO_4 % poids	78,01	79,23	80,78	81,84	82,43	83,58	85,48
S	8,4	7,2	6,8	5,3	4,2	3,7	3,2

Ces valeurs sont en très bon accord avec celles obtenues en système hétérogène.

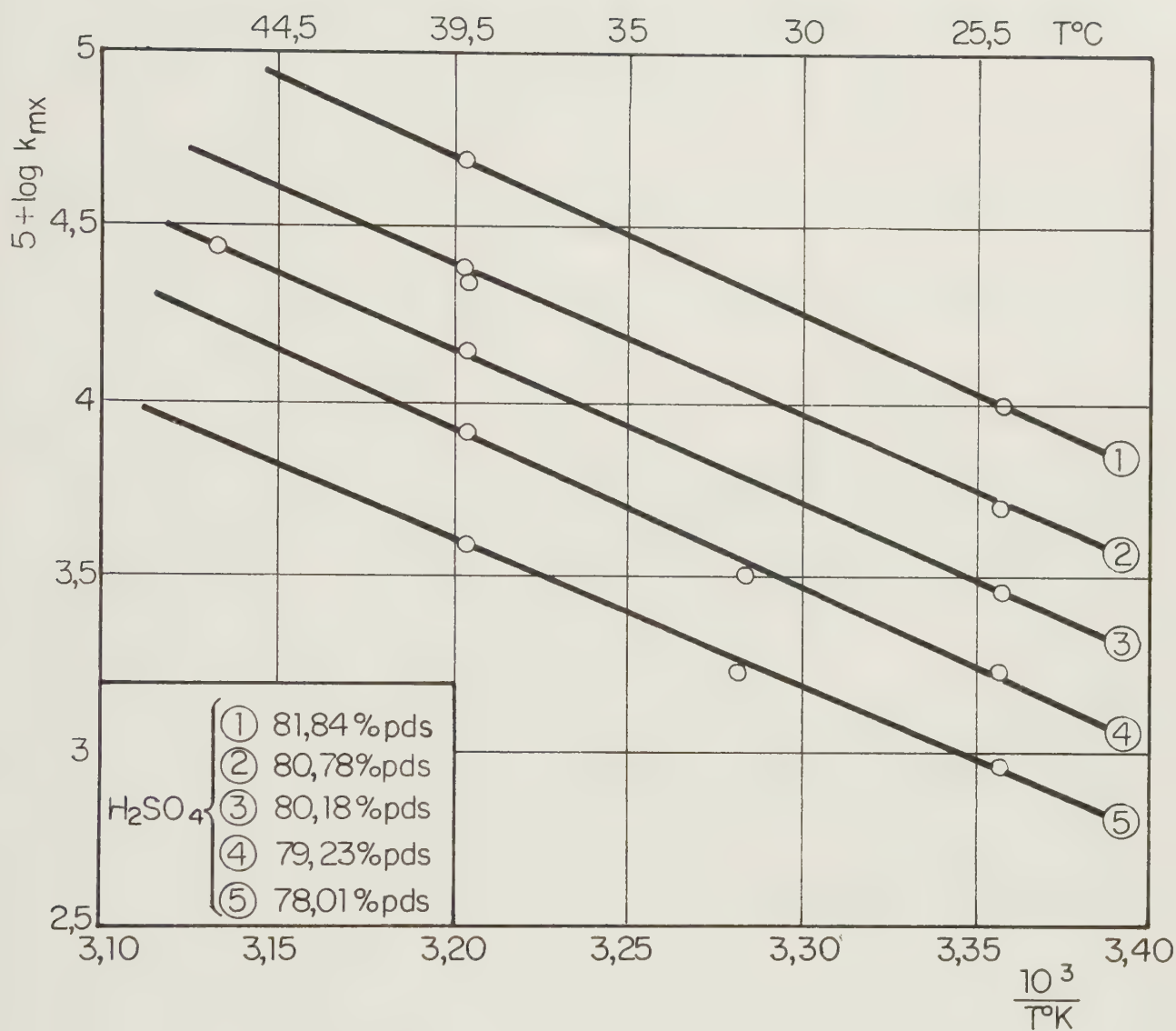


Fig. 20. SULFONATION HOMOGENE DU m-XYLENE
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

III.4. SOLUBILITE DES XYLENES EN MILIEU SULFURIQUE

III.4.1. Expression théorique

Se rapportant aux définitions antérieures [19], [20], [24] on peut écrire, en système hétérogène :

$$[mx] = \frac{\beta_{mx} \cdot N \cdot X_{MX}}{V} \quad [56]$$

où $[mx]$ représente la concentration du m-xylène en phase sulfurique en mole/l et X_{MX} sa fraction molaire en phase organique.

Lorsque X_{MX} est égal à l'unité, $[mx]$ est maximum et est alors égal à la solubilité $[s]$ du m-xylène en phase sulfurique. D'où :

$$[s] = \beta_{mx} \cdot \frac{N}{V} = \frac{k'_{mx}}{k_{mx}} \cdot \frac{N}{V} \quad [57]$$

N est le nombre total de moles en phase sulfurique. On voit donc que l'on obtient les valeurs de $[s]$ à partir des mesures de constantes de vitesse en système hétérogène et en système homogène à la même acidité et à la même température, N/V étant caractéristique de la concentration en acide sulfurique.

III.4.2. Résultats expérimentaux

Des constantes de vitesse k'_{mx} , k'_{px} et k_{mx} , k_{px} obtenues respectivement en système hétérogène et homogène, on déduit par l'expression [57] les solubilités des m. et p. xylènes dans l'acide sulfurique à 25°C. Les interpolations et les extrapolations ont été effectuées au moyen des corrélations :

$\log k' \begin{Bmatrix} mx \\ px \end{Bmatrix}$ et $\log k \begin{Bmatrix} mx \\ px \end{Bmatrix}$ en fonction de $\log a_{H_2S_2O_7}$. Les résultats

sont rassemblés dans le tableau XXXI.

TABLEAU XXXI

SOLUBILITE DES M. ET P-XYLENES DANS L'ACIDE SULFURIQUE A 25°C

H_2SO_4 % poids	$\log a_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}$	N/V	$10^4 \frac{k'_{\text{mx}}}{k_{\text{mx}}}$	$10^4 [\text{s}] \text{m-xylène}$ moles/l	$10^4 \frac{k'_{\text{px}}}{k_{\text{px}}}$	$10^4 [\text{s}] \text{p-xylène}$ moles/l
92,5	3,22	24,757	4,335	107	3,148	77,9
90	2,44	26,651	2,767	73,7	2,153	57,4
88	1,75	28,1	1,86	52,3	1,542	43,3
85	0,60	30,144	0,959	28,9	0,883	26,6
82,5	- 0,45	31,712	0,524	16,6	0,53	16,8
80	- 1,55	33,181	0,279	9,2	0,31	10,3
80 (1)				12,8		
70 (1)				7,6		6,6
50 (1)				5,5		5,3
0 (1)				16,3 18,5		18,6 18,8

(1) Valeurs de solubilité des xylènes répertoriées par Cerfontain (72) et obtenues par des mesures directes de concentrations.

On a représenté sur la figure 21 la solubilité $[\text{s}]$ des xylènes en fonction de la concentration en acide sulfurique. On obtient des courbes présentant un minimum dans la région 40-70 % poids H_2SO_4 , ce qui est en accord avec d'autres travaux (72), (73). En particulier, on a représenté à titre de comparaison la courbe de solubilité du benzène. On remarquera que les solubilités des m. et p-xylènes sont voisines et qu'elles augmentent fortement au delà de 80 % poids en acide sulfurique.

L'étude de la sulfonation des xylènes en système hétérogène et en système homogène constitue ainsi un moyen original d'obtenir des informations quantitatives sur la solubilité des xylènes dans l'acide sulfurique à des concentrations où les mesures directes sont impossibles par suite de la trop grande vitesse de sulfonation.

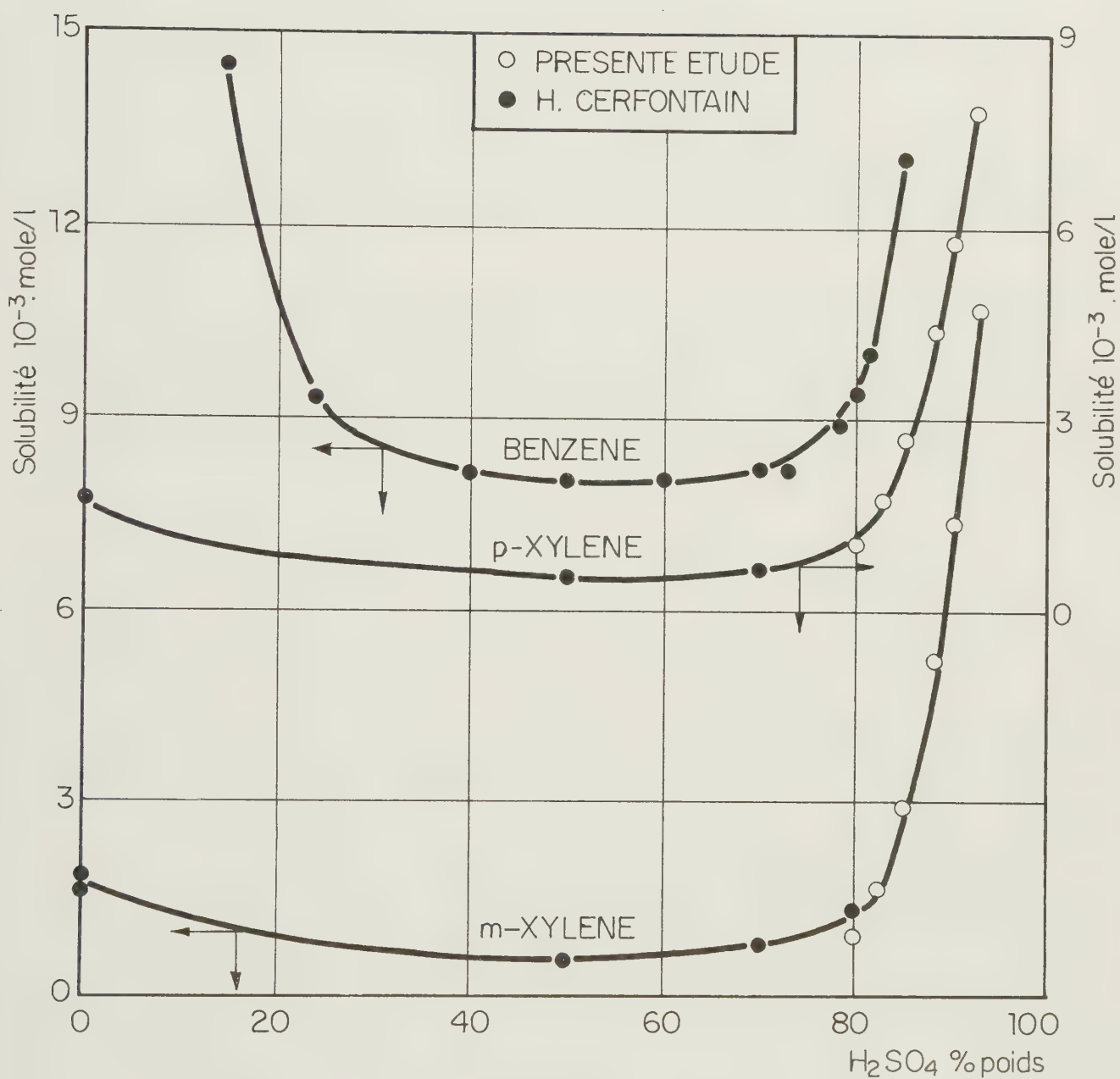


Fig.21. SOLUBILITE DES XYLENES DANS L'ACIDE SULFURIQUE A 25°C

IV. DISCUSSION DES RESULTATS

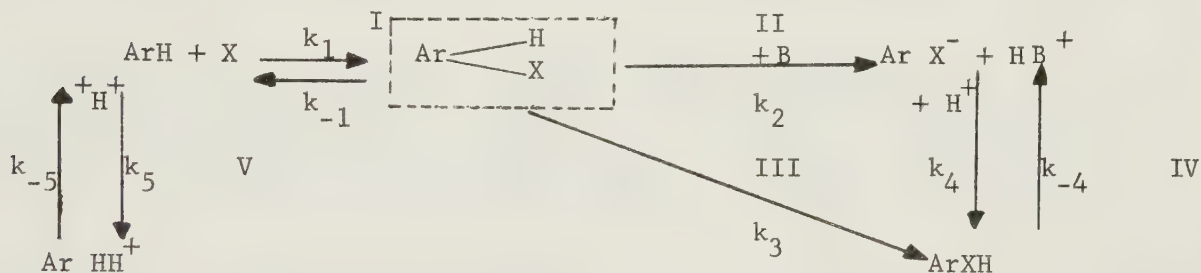
IV.1. REACTION DE SULFONATION

IV.1.1. Influence de l'acidité

La sulfonation des composés aromatiques est généralement considérée comme une substitution électrophile. Le mécanisme admis pour ce type de réaction est un mécanisme S_E avec un état intermédiaire quasi-stationnaire.

Kaandorp, Cerfontain et Sixma (20), à partir de leurs travaux sur la sulfonation homogène du benzène en milieu aqueux sulfurique et sur la base d'une relation linéaire entre le logarithme de la constante de vitesse expérimentale $\bar{k}$ et le logarithme de la concentration des diverses espèces sulfonantes possibles, suggèrent que SO_3 ou SO_3 (H_2SO_4) quoique moins probable, peuvent être les entités sulfonantes effectives.

Le schéma réactionnel proposé est le suivant :



X désigne l'entité sulfonante et B la base active dans le transfert du proton.

Comme on l'a vu précédemment, la part de l'équilibre V dans le schéma réactionnel peut être considérée comme négligeable. La réaction III postulant un transfert de proton intramoléculaire ne doit pas avoir dans l'acide sulfurique, une très grande importance, car la base B généralement considérée dans l'étape II est la base forte HSO_4^- .

Supposant un état quasi-stationnaire pour $\text{Ar} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{X} \end{smallmatrix}$, la vitesse s'écrit :

$$\bar{v} = \frac{k_1 (k_2 B + k_3) [\text{ArH}][\text{X}]}{k_{-1} + k_3 + k_2 B} \quad [58]$$

Supposant $k_{-1} + k_3 \ll k_2B$ il vient :

$$\vec{v} = k_1 [X][ArH] \cdot F \quad [59]$$

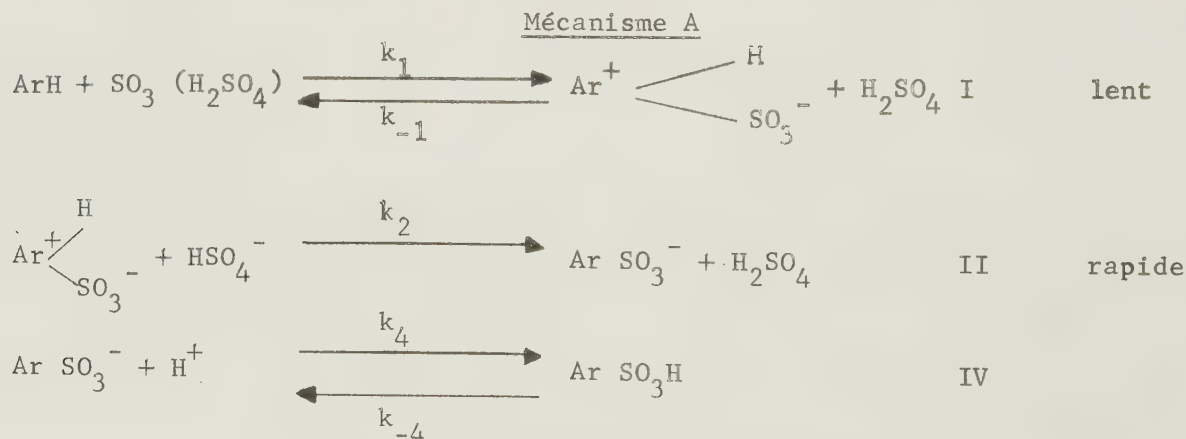
$$D'où \vec{k} = k_1 [X] \cdot F \quad [60]$$

F est un produit de coefficients d'activité supposé invariable avec l'acidité. Cette dernière affirmation semble contestable, car les auteurs précités ont remplacé dans leurs études postérieures les concentrations $[X]$ des espèces sulfonantes par les activités a_X .

Aussi les conclusions précédentes, quant à la nature de l'espèce sulfonante X, sont douteuses.

Récemment, Kort et Cerfontain (22) (23) (37), à partir de leurs travaux sur la sulfonation homogène d'halogéno et d'alkyl-benzènes et sur la base d'une relation linéaire entre le logarithme de la constante de vitesse expérimentale $\vec{k}$ et le logarithme de l'activité des espèces sulfonantes, concluent que les entités sulfonantes effectives sont SO_3 (H_2SO_4) cinétiquement indiscernable de $H_2S_2O_7$ et SO_3 (H_3O^+) cinétiquement indiscernable de $H_3SO_4^+$.

SO_3 (H_2SO_4) serait l'entité sulfonante à haute acidité (H_2SO_4 à 82-95 % poids), donc pour les aromatiques les moins réactifs (mécanisme A) ; SO_3 (H_3O^+) serait l'entité sulfonante à acidité plus faible ($H_2SO_4 < 82$ % poids), donc pour les aromatiques les plus réactifs (mécanisme B). Le schéma réactionnel adopté est alors le suivant :



L'étape I limite la vitesse en dessous d'une concentration en acide sulfurique de 96 % poids. L'étape II devient partiellement limitative de vitesse au delà de 96 % poids H_2SO_4 , par suite de la diminution de la concentration de l'ion HSO_4^- .

Ce mécanisme semble confirmé par les mesures de l'effet isotopique de substrat dans la sulfonation du benzène par D_2SO_4 et H_2SO_4 (22).

La vitesse s'écrit, en faisant intervenir les activités a :

$$\vec{v} = k_1 \cdot a_{ArH} \cdot a_{SO_3} (H_2SO_4) \quad [61]$$

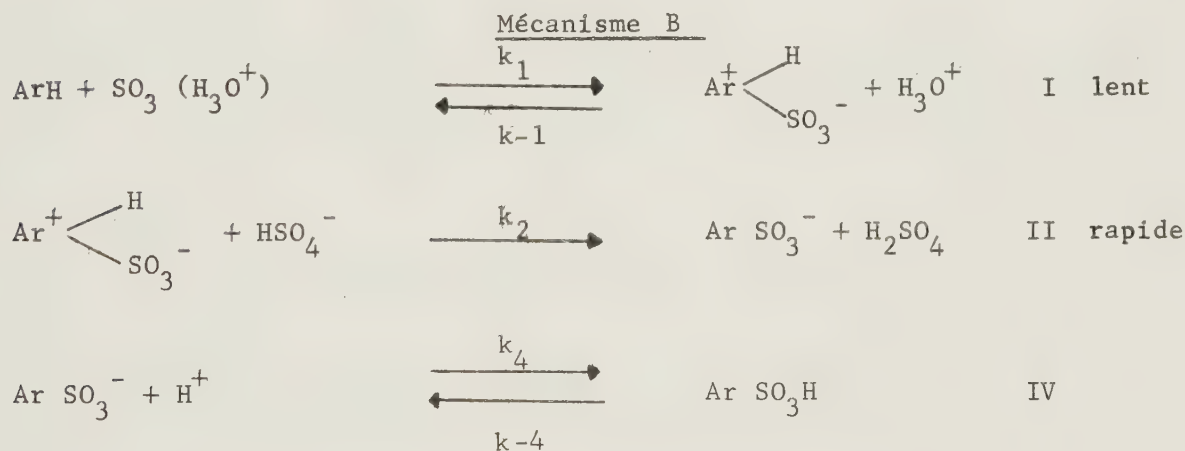
D'où l'expression de la constante de vitesse expérimentale $\vec{k}$ en phase homogène :

$$\log \vec{k} = \alpha_1 \log a_{H_2S_2O_7} + \log k_1 \quad [62]$$

(Théoriquement $\alpha_1 = 1$). Cependant le calcul de $\log a_{H_2S_2O_7}$ fait intervenir une constante additive inconnue, ce qui modifie légèrement l'expression [62] qui devient :

$$\log \vec{k} = \alpha_1 \log a_{H_2S_2O_7} + \beta_1 \quad [63] \quad \text{avec} \quad \beta_1 \neq \log k_1$$

En milieu sulfurique d'acidité plus faible ($< 82\% H_2SO_4$), le mécanisme est le suivant :



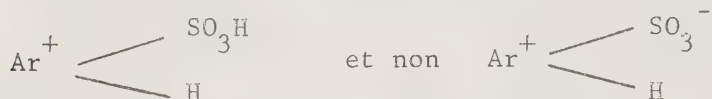
L'étape I est toujours limitative de vitesse. Faisant intervenir les activités a , on peut écrire :

$$\vec{v} = k_1 \cdot a_{ArH} \cdot a_{H_3SO_4^+} \quad [64]$$

$$\text{d'où} \log \vec{k} = \alpha_2 \log a_{H_3SO_4^+} + \beta_2 \quad [65]$$

(avec théoriquement $\alpha_2 = 1$)

Par la suite, ces mêmes auteurs, par des considérations basées sur la composition de l'acide sulfurique, ont légèrement modifié ces schémas en postulant que le complexe σ formé dans l'étape lente était :



Cependant leur raisonnement paraît contestable et, comme cinétiquement on ne peut distinguer entre ces deux mécanismes, on s'en tiendra pour la suite aux mécanismes A et B.

Dans le tableau XXXII on a porté les pentes d_1 et d_2 des corrélations [63] et [65]. On a fait figurer aussi les résultats¹ de Kört et Cerfontain (23), (37) pour les m. et p-xylènes à 25°C, ainsi que pour quelques autres aromatiques, afin de disposer d'éléments de comparaison en système homogène.

On remarquera par ailleurs que :

$$k' = \vec{k} \cdot \beta \quad [24]$$

Le fait que $\log k'$ (système hétérogène) varie linéairement avec le logarithme de l'activité des espèces sulfonantes envisagées signifie que $\log \beta$ suit aussi la même loi. Par conséquent il serait hasardeux de vouloir tirer des conclusions mécanistiques à partir des valeurs de pentes obtenues en système hétérogène.

TABLEAU XXXII

SULFONATION DANS L'ACIDE SULFURIQUE AQUEUX A 25°C : PENTE DES CORRELATIONS

LOG $k^{\rightarrow}$ AVEC LE LOGARITHME DES ACTIVITES DES ENTITES SULFONANTES X

Mécanisme	A. Valeurs de α_1 (X = H ₂ S ₂ O ₇)		B. Valeurs de α_2 (X = H ₃ SO ₄ ⁺)		Intervalle acidité en % H ₂ SO ₄
Système	Homogène	Hétérogène	Homogène	Hétérogène	
Chlorobenzène	0,93 - 0,6				85 - 96
Fluorobenzène	0,89 - 0,6				
Bromobenzène	0,92 - 0,8				
Iodobenzène	0,88 - 0,6				
Benzène	0,70 - 0,90				72 - 86
Toluène	0,69 - 0,90		0,93 - 1,5		
I. Propylbenzène	0,69		0,95		
p-xylène	0,70 0,79*	1,005 *	0,96 1,14 * 1,54 *		
o-xylène	0,67		0,91		
m-xylène	0,60 0,625 *	0,875 *	0,83 0,86 * 1,34 *		

* présent travail

On constate que les pentes α_1 (mécanisme A) sont nettement inférieures à l'unité pour les xylènes, à la différence des halogénobenzènes, composés peu réactifs étudiés dans l'intervalle 85 - 96 % poids en H₂SO₄ ; l'entité sulfonante étant alors SO₃(H₂SO₄).

En réalité, on admet dans le cas des xylènes la présence d'un autre entité sulfonante, SO₃ (H₃O⁺), dans un intervalle de concentrations en H₂SO₄ plus basses (72 - 86 %). Effectivement, les pentes α_2 des corrélations avec log H₃SO₄⁺ sont beaucoup plus voisines de l'unité, mais un écart subsiste toujours. A cela plusieurs raisons peuvent être invoquées :

- Le calcul de $a_{\text{H}_3\text{SO}_4^+}$ n'est pas à l'abri de toute critique.

En effet, comme on le verra en partie annexe :

$$\log a_{\text{H}_3\text{SO}_4^+} = 2 \log a_{\text{H}_2\text{SO}_4^-} - \log a_{\text{HSO}_4^-} \quad [66]$$

Le calcul de $a_{\text{H}_2\text{SO}_4^-}$ et $a_{\text{HSO}_4^-}$ fait appel à des données de source et de nature différentes et peut être contesté.

- Les deux mécanismes A et B interviennent sans doute simultanément et chacun avec un poids différent qui dépend de l'acidité. Cela peut altérer la valeur des pentes des corrélations.

• L'intervention d'autres entités sulfonantes, quoique moins probable, ne peut être totalement exclue. En tout état de cause, les corrélations $\log \bar{k} = \alpha_1 \log a_{\text{H}_2\text{SO}_4^-} + \beta_1$ et $\log \bar{k} = \alpha_2 \log a_{\text{H}_3\text{SO}_4^+} + \beta_2$ sont extrêmement précieuses pour l'établissement des courbes de solubilité des xylènes.

IV.1.2. Influence de la température

Dans le tableau XXXVIII on a fait le point des données actuelles concernant les valeurs de l'énergie d'activation pour la réaction de sulfonation homogène des aromatiques.

TABLEAU XXXIII

REACTIONS CHIMIQUES DANS L'ACIDE SULFURIQUE : VALEURS DE L'ENERGIE D'ACTIVATION E

Aromatique	H ₂ SO ₄ % poids	E kcal/mole	Réf.	Conditions
Benzène	95,9 93,4 91,0 87,2 81,9 77,6	18,0 17,6 17,8 20,0 23,8 25,2 } moyenne 17,8	(20)	5 < T°C < 45
T-Butylbenzène	85,8 84,0 79,8 77,5	15,9 19,9 26,7 28,3	(74)	5 < T°C < 35
Toluène	89,1 85,5 81,9	18,0 } 19,8 } 18,9 } 19,3(1) } 22,0(2) } 20,4(3) 21,3 } 23,5 } 22,3 }	(75)	5 < T°C < 45
Acide benzène-Sulfonique	100 % + 7,7 % SO ₃	18,0	(76)	25 < T°C < 64
P-xylène	88,9 87,0 81,8 77,7 72,3	22,6 } 23,1 } 21,5 } moyenne 22,8 23,7 } 23,1 }	(66) (67)	5 < T°C < 35
M-xylène	81,84 80,78 80,18 79,23 78,01	20,7 } 19,9 } 20,1 } moyenne 20,1 20,8 } 19,2 }	présent travail	25 < T°C < 46
t-butylbenzène	85,8 84,0 79,8 77,5	19,5 24,4 29,6 34,0	(74)	Réaction de déalkylation 5 < T°C < 35
Acide benzène-Sulfonique	85 79,5	22,7 24,8	(62)	Réaction de désulfonation 120 < T°C < 155°C
Acide o-toluène-Sulfonique	74,5 69,8	27,2 29,8	(62)	Réaction de désulfonation 120 < T°C < 155°C

(1) Sulfonation en position ortho.

(2) Sulfonation en position méta.

(3) Sulfonation en position para.

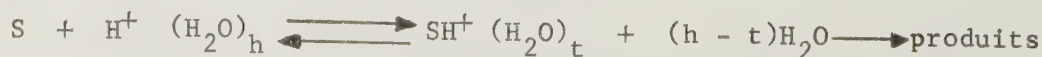
A titre indicatif on a donné les énergies d'activation de quelques autres réactions ayant lieu dans l'acide sulfurique aqueux, à savoir la déalkylation et la désulfonation, et impliquant des aromatiques comme réactifs. On a fait figurer aussi une étude sur la sulfonation de l'acide benzène-sulfonique par de l'oleum.

Au vu de ce tableau plusieurs remarques s'imposent :

La présente étude semble confirmer pour le m-xylène ce qui se passe pour le p-xylène (66) (67), à savoir que l'énergie d'activation de la réaction de sulfonation homogène par l'acide sulfurique concentré est indépendante de la concentration en acide sulfurique. Il en va différemment pour les autres aromatiques. Par exemple pour le benzène, l'énergie d'activation décroît d'une valeur de 25,2 kcal/mole dans H_2SO_4 à 77,6 % jusqu'à une valeur constante de 17,8 kcal/mole dans H_2SO_4 à 89 - 97 % poids (20). On obtient une valeur voisine (18,0 kcal/mole) en sulfonant l'acide benzène-sulfonique par de l'oleum contenant 7,7 % de SO_3 (76). Pour d'autres composés, par exemple le t-butylbenzène, (74), la variation de l'énergie d'activation est encore plus importante : lorsque la concentration en acide passe de 86 à 77 %, l'énergie d'activation augmente de 78 %. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu pour la déalkylation du t-butylbenzène dans l'acide sulfurique ainsi que ceux obtenus pour la désulfonation des acides benzène-sulfonique et o-toluène-sulfonique (62). Le sens de variation de l'énergie d'activation est toujours le même : l'énergie d'activation diminue quand l'acidité augmente.

On peut rapprocher les variations observées de celles mises en évidence pour de nombreuses réactions de catalyse acide, notamment l'hydratation du parachloro-d-méthylstyrène (77), du paranitrostyrène (78), des oléfines aliphatiques (79), des phénylacétylènes (80) et la protodéboronation des acides arène-boroniques (81).

Peu d'explications quantitatives existent dans la littérature pour rendre-compte de la variation d'énergie d'activation avec l'acidité. Pour la réaction de sulfonation quelques explications qualitatives ont été avancées : quand l'acidité augmente, des changements dans les propriétés de l'acide sulfurique interviennent, ce qui influe sur les coefficients d'activité (38). En effet il est bien connu qu'à des concentrations en acide sulfurique supérieures à 80 %, la concentration des ions les plus solvatants (HSO_4^- , H_3O^+) et donc leur pouvoir solvatant diminue fortement (82). La solvation des états de transition change, de même que celle des espèces sulfonantes qui voient leur réactivité augmenter. Cette dernière raison a été invoquée plus précisément (79) pour expliquer la variation de l'énergie d'activation avec l'acidité dans l'hydratation des oléfines aliphatiques catalysée par l'acide sulfurique. En spécifiant l'aquation du proton, espèce réactive ici, la réaction s'écrit :



$h - t$ est positif mais comme on conçoit que l'aquation du proton diminue lorsque le milieu s'appauvrit en eau, c'est-à-dire lorsque l'acidité

augmente, il en résulte une diminution concomitante du nombre de molécules d'eau libérées.

La solvatation étant un processus exothermique, la libération d'eau dans l'activation correspond à une contribution endothermique (positive) à l'enthalpie d'activation, contribution qui diminue et provoque donc par conséquent une diminution de l'enthalpie d'activation, donc de l'énergie d'activation lorsque l'acidité augmente.

Une explication dans ce genre pourrait être envisagée pour la sulfonation des hydrocarbures aromatiques. Cependant il semble que le cas des xylènes se situe tout à fait à part, puisque pour eux l'énergie d'activation est indépendante de la concentration en acide sulfurique. On trouve pour le p-xylène (66) (67) une valeur $E = 22,8$ kcal/mole et pour le m-xylène une valeur $E = 20,1$ kcal/mole. Il est difficile dans l'état actuel des connaissances acquises en sulfonation aromatique de proposer une explication valable pour ce phénomène.

IV.2. REACTION DE DESULFONATION : INFLUENCE DE L'ACIDITE

IV.2.1. Corrélation avec le mécanisme de la réaction de sulfonation.

La réaction de désulfonation des acides arylsulfoniques étant réversible, Wanders et Cerfontain (62) ont tenté de déterminer l'expression de sa vitesse à partir de celle de la réaction directe de sulfonation en milieu sulfurique de concentration inférieure à 82 % (entité sulfonante H_3SO_4^+ , mécanisme B) et de la constante d'équilibre de la réaction globale. La vitesse de la réaction de sulfonation $\vec{v}$, est, comme on l'a vu précédemment :

$$\vec{v} = k_1 \cdot a_{\text{ArH}} \cdot a_{\text{H}_3\text{SO}_4^+} = k_1 \cdot Q \cdot [\text{ArH}] [\text{H}_3\text{SO}_4^+] \quad [67]$$

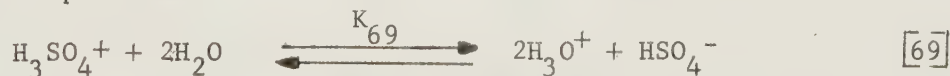
(Q, et par la suite R, S, W, R', W', désignent des produits ou des rapports de coefficients d'activité).

Les auteurs considèrent deux cas. Dans le premier, ils font l'hypothèse que l'acide sulfonique ionisé ArSO_3H est l'espèce réactive en désulfonation et que sa dissociation est négligeable. La réaction globale, exprimée alors en termes d'espèces détectables par spectroscopie Raman (83) (84), s'écrit :



$$\text{avec } K_{68} = \frac{[\text{ArSO}_3\text{H}] a_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot R}{[\text{ArH}] [\text{HSO}_4^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Il est nécessaire, pour expliciter $[\text{H}_3\text{SO}_4^+]$, de faire intervenir l'équilibre suivant, toujours exprimé en termes d'espèces détectables par spectroscopie Raman :



$$\text{avec } K_{69} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{HSO}_4^-] \cdot S}{[\text{H}_3\text{SO}_4^+] a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

Groupant les deux équilibres précédents :



On obtient pour la constante :

$$K_{68}K_{69} = \frac{[\text{ArSO}_3\text{H}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ArH}][\text{H}_3\text{SO}_4^+]} W$$

Compte-tenu de la forme $\vec{f}(c)$ pour la réaction directe, on arrive pour la vitesse de désulfonation à l'expression :

$$\frac{\leftarrow v}{v} = \frac{k_1 W}{K_{68}K_{69}} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ArSO}_3\text{H}]}{[\text{ArSO}_3\text{H}]} \quad [70]$$

et comme $\frac{\leftarrow v}{k} = \frac{\leftarrow v}{[\text{ArSO}_3\text{H}]}$ il vient $\frac{\leftarrow k}{K_{68}K_{69}} = \frac{k_1 W}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad [71]$

L'expression [71] impose que $\frac{\leftarrow k}{K_{68}K_{69}}$ varie avec l'acidité proportionnellement à $[\text{H}_3\text{O}^+]$, W étant supposé invariable. Mais comme $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est pratiquement constant dans le domaine d'acidité opératoire, Wanders et Cerfontain rejettent pour ArSO_3H la possibilité d'être l'espèce réactive en désulfonation. Dans le deuxième cas, l'anion sulfonate est supposé être le substrat réactif. La réaction globale est alors :



avec $K_{72} = \frac{[\text{ArSO}_3^-] a_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{ArH}][\text{HSO}_4^-]}$

Par le même traitement que précédemment, il vient :

$$\frac{\leftarrow v}{v} = \frac{k_1 W'}{K_{69}K_{72}} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot [\text{ArSO}_3^-] \quad [73]$$

$$\text{est } \frac{\leftarrow k}{K_{69}K_{72}} = \frac{\leftarrow v}{[\text{ArSO}_3\text{H}]} = \frac{k_1 W'}{K_{69}K_{72}} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad [74]$$

en supposant en outre que l'acide sulfonique est totalement ionisé.

Passant en logarithmes décimaux, il vient :

$$\log \frac{\leftarrow k}{K_{69}K_{72}} = \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}} + c_{\text{te}} \quad [75]$$

W' étant supposé invariable avec l'acidité.

Wanders et Cerfontain, testant cette corrélation dans le cas de la désulfonation des acides o. et p-toluène-sulfoniques, obtiennent des pentes respectivement entre 1,2 et 0,8 et 1,2 et 0,2. Ils en concluent alors que lorsque l'acidité augmente, l'anion sulfonique est converti partiellement en acide sulfonique non réactif.

On a alors essayé d'appliquer ce type de corrélation au cas des acides m. et p-xylène-sulfoniques étudiés dans cette thèse.

Tout d'abord, considérant aussi dans un premier temps que les acides xylène-sulfoniques sont totalement ionisés, on a testé la corrélation $\log k = \log \frac{[H_3O^+]^2}{a_{H_2O}} + c^{te}$. Les valeurs de a_{H_2O} sont celles de Giauque (85) répertoriées par Brock, Robertson et Dunford (86) et rapportées en partie annexe.

Pour $[H_3O^+]$, les auteurs précédents ont posé :

$$[H_3O^+] = \text{total } [H^+] = [HSO_4^-] + 2[SO_4^{=}] \quad [73].$$

Les valeurs de $[HSO_4^-]$ et de $[SO_4^{=}]$ sont celles de Young et collaborateurs (83) (84) obtenues par spectroscopie Raman. Les résultats sont portés dans les tableaux XXXIV et XXXV.

TABLEAU XXXIV

DESULFONATION A $T = 84,8^\circ C$ DE L'ACIDE M-XYLENE-4-SULFONIQUE

H_2SO_4 % poids	69,63	72,3	74,73	77,73	79,89
$\log \frac{[H_3O^+]^2}{a_{H_2O}}$	3,50	3,73	3,96	4,28	4,52
$10^3 \frac{k}{mn^{-1}}$	3,96	4,64	4,89	5,70	6,87
$3 + \log k$	0,598	0,666	0,689	0,756	0,837

TABLEAU XXXV

DESULFONATION A $T = 84,8^{\circ}\text{C}$ DE L'ACIDE P-XYLENE-SULFONIQUE

H_2SO_4 % poids	72,18	74,14	77,5	80,16
$\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$	3,72	3,91	4,16	4,55
$10^4 \overleftarrow{k} \text{ mn}^{-1}$	3,285	4,11	6,93	9,60
$4 + \log \overleftarrow{k}$	0,516	0,613	0,841	0,982

Sur la figure 22 on a tracé $\log \overleftarrow{k}$ en fonction de $\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$

On constate que si l'on obtient des droites, les pentes en sont très inférieures à l'unité. On a rassemblé dans le tableau XXXVI les coefficients a et b de l'équation cinétique réelle :

$$\log \overleftarrow{k} = a \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}} + b \quad [76]$$

TABLEAU XXXVI

CORRELATION AVEC $\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$: VALEUR DES COEFFICIENTS a ET b

Composé	a	b	Coefficient de corrélation ρ	Ecart-type σ résiduel
Acide m-xylène-4 Sulfonique	$0,219 \pm 0,007$	$- 3,168$	0,987	0,013
Acide p-xylène-Sulfonique	$0,58 \pm 0,09$	$- 5,635$	0,982	0,035

La fait que $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$ soit déterminé à 25°C et que les réactions de désulfonation aient lieu à $84,8^{\circ}\text{C}$, ne suffit pas à expliquer les faibles valeurs de a.

Pour tenter d'en rendre compte on a développé l'hypothèse finale de Wanders et Cerfontain, à savoir que l'acide sulfonique est partiellement ionisé.

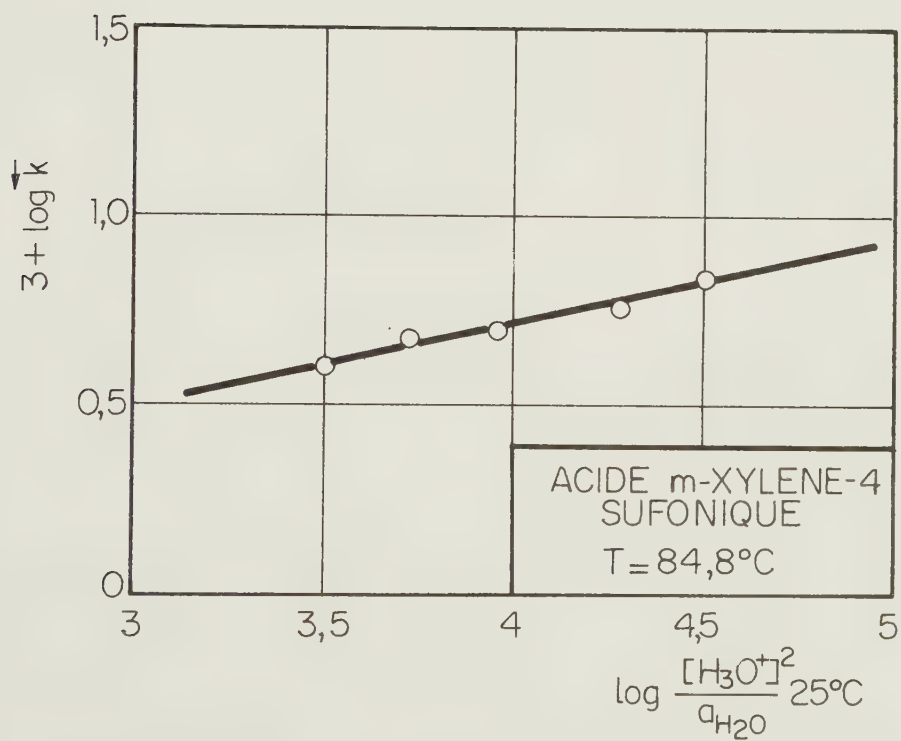
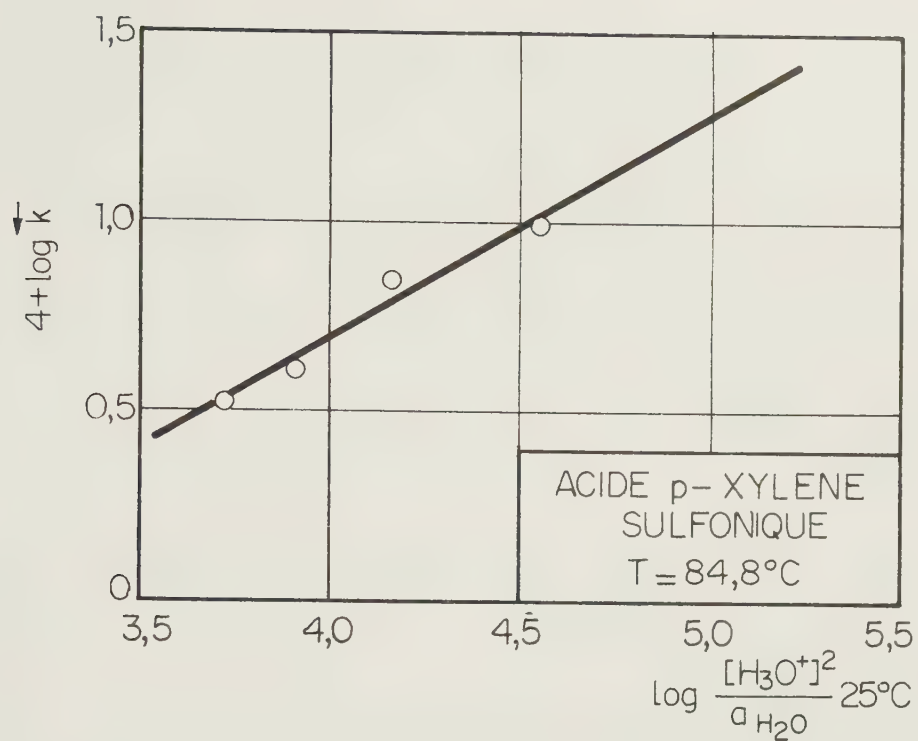


Fig.22. DESULFONATION DES ACIDES XYLENE-SULFONIQUES

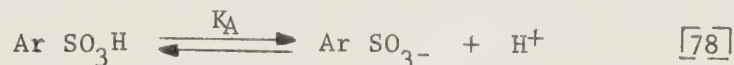
D'où :

$$[\text{Ar SO}_3\text{H}]_{\text{st}} = [\text{Ar SO}_3^-] + [\text{Ar SO}_3\text{H}] \quad [76]$$

L'expression [74] se transforme en :

$$\overleftarrow{k} = \frac{\overleftarrow{v}}{[\text{Ar SO}_3\text{H}]_{\text{st}}} = \frac{k_1 W'}{K_{69} \cdot K_{72}} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{[\text{Ar SO}_3^-]}{[\text{Ar SO}_3^-] + [\text{Ar SO}_3\text{H}]} \quad [77]$$

L'équilibre d'ionisation de l'acide sulfonique s'écrit :



$$\text{avec } K_A = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Ar SO}_3^-}}{a_{\text{Ar SO}_3\text{H}}} = \frac{[\text{Ar SO}_3^-]}{[\text{Ar SO}_3\text{H}]} \frac{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Ar SO}_3^-}}{\gamma_{\text{Ar SO}_3\text{H}}} \quad [79]$$

La meilleure utilisation de cette formule consiste à supposer que l'équilibre de dissociation de l'acide sulfonique se comporte comme l'équilibre de d'ionisation des indicateurs colorés de Hammett (87).

Cette hypothèse se traduit par :

$$K_A = \frac{[\text{Ar SO}_3^-]}{[\text{Ar SO}_3\text{H}]} h_o \quad [80]$$

D'où :

$$\overleftarrow{k} = \frac{k_1 W' [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{69} \cdot K_{72} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} \left(1 + \frac{h_o}{K_A}\right)} \quad \text{ou} \quad \overleftarrow{k} \left(1 + \frac{h_o}{K_A}\right) = \frac{k_1 W' [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{69} \cdot K_{72} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad [81]$$

En passant en logarithmes il vient :

$$\log \overleftarrow{k} \left(1 + \frac{h_o}{K_A}\right) = \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}} + c = \text{te} \quad [82]$$

Malheureusement pour l'exploitation directe de cette formule, il existe peu de données sûres de valeurs de P_{K_A} des acides sulfoniques et il est difficile de statuer ainsi sur sa validité.

Le tableau XXXVII rassemble les valeurs de p_{K_A} de quelques acides sulfoniques.

TABEAU XXXVII

p_{K_A} DE QUELQUES ACIDES ARYLSULFONIQUES

Acide	- p_{K_A}	Référence
Benzène-sulfonique	7,5 $\pm$ 1	(63)
p-toluène-sulfonique	7,5 $\pm$ 1	"
p-toluène-sulfonique	4,1	(88)
p-xylène-sulfonique	3,1	"
1-naphtalène-sulfonique	3,4	"
2-naphtalène-sulfonique	4,0	"
1-5-naphtalène-disulfonique	3,6	"

Les valeurs de Cerfontain (63) obtenues par étude spectroscopique sont considérées comme très approximatives. Les valeurs de Horyna (88) obtenues à partir de données de solubilité ont été fortement critiquées.

Par contre si l'on admet la corrélation proposée, la formule [82] devient particulièrement intéressante en ce sens qu'elle permet alors une détermination du p_{K_A} des acides sulfoniques en milieu sulfurique concentré. La méthode est exposée dans le paragraphe ci-après.

Si l'on écrit la formule [82] sous la forme :

$$\log \bar{k} (h_o + K_A) = u \cdot \log \frac{[H_3O^+]^2}{a_{H_2O}} + c_{te} \quad [83]$$

,on voit que l'on peut déterminer K_A par approximations successives graphiques. Se donnant une valeur de K_A , on porte $\log \bar{k} (h_o + K_A)$ en fonction de $\log [H_3O^+]^2 / a_{H_2O}$; on obtient alors une droite de pente u . La valeur de K_A donnant une pente $u = 1$ est solution du problème. Pratiquement (figure 23 et 24), cette méthode n'est pas très précise du fait de la dispersion des points expérimentaux et elle n'aboutit qu'à donner une "fourchette" de valeurs pour K_A .

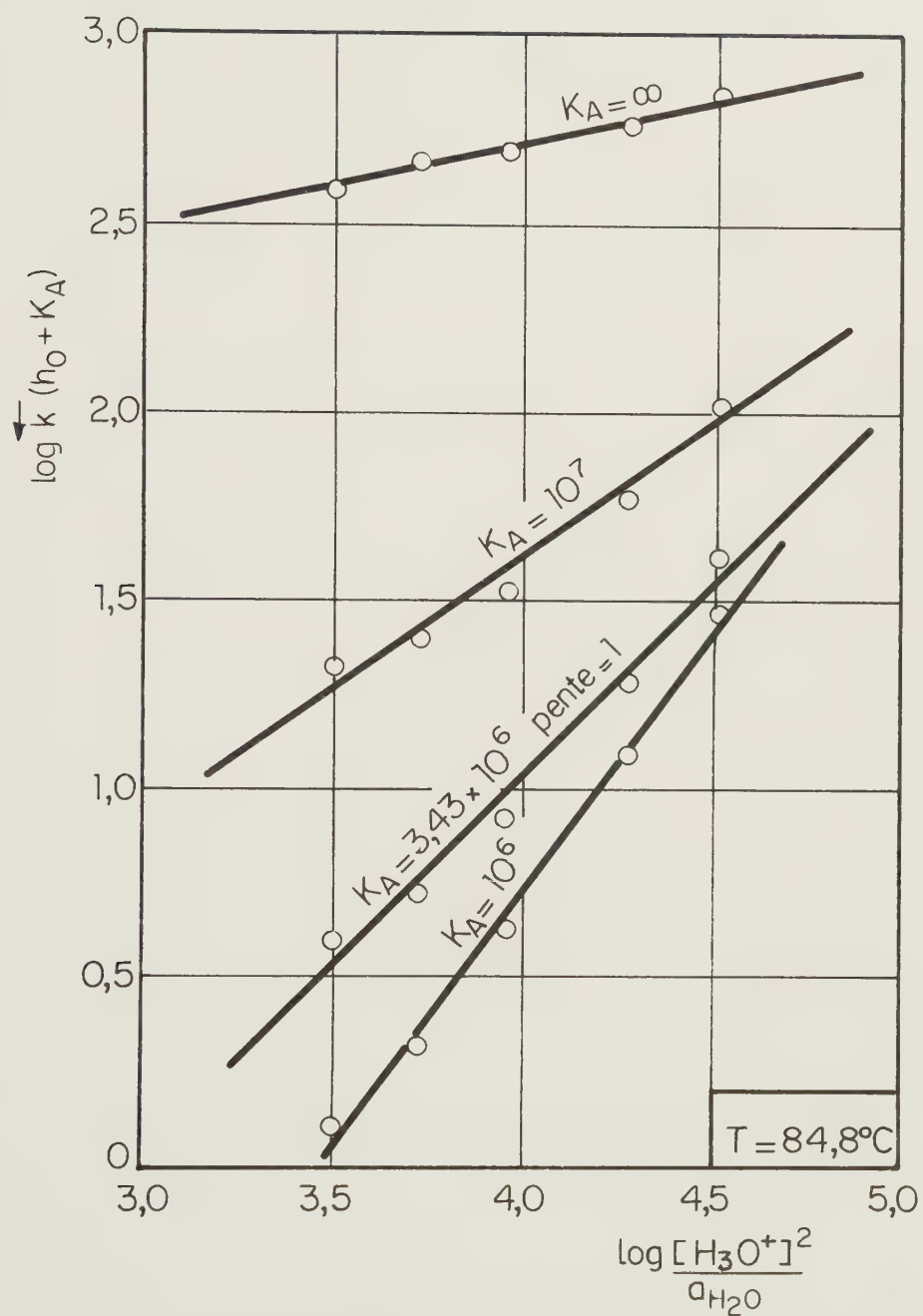


Fig. 23. DETERMINATION DE LA CONSTANCE D'IONISATION K_A DE L'ACIDE m-XYLENE-4 SULFONIQUE

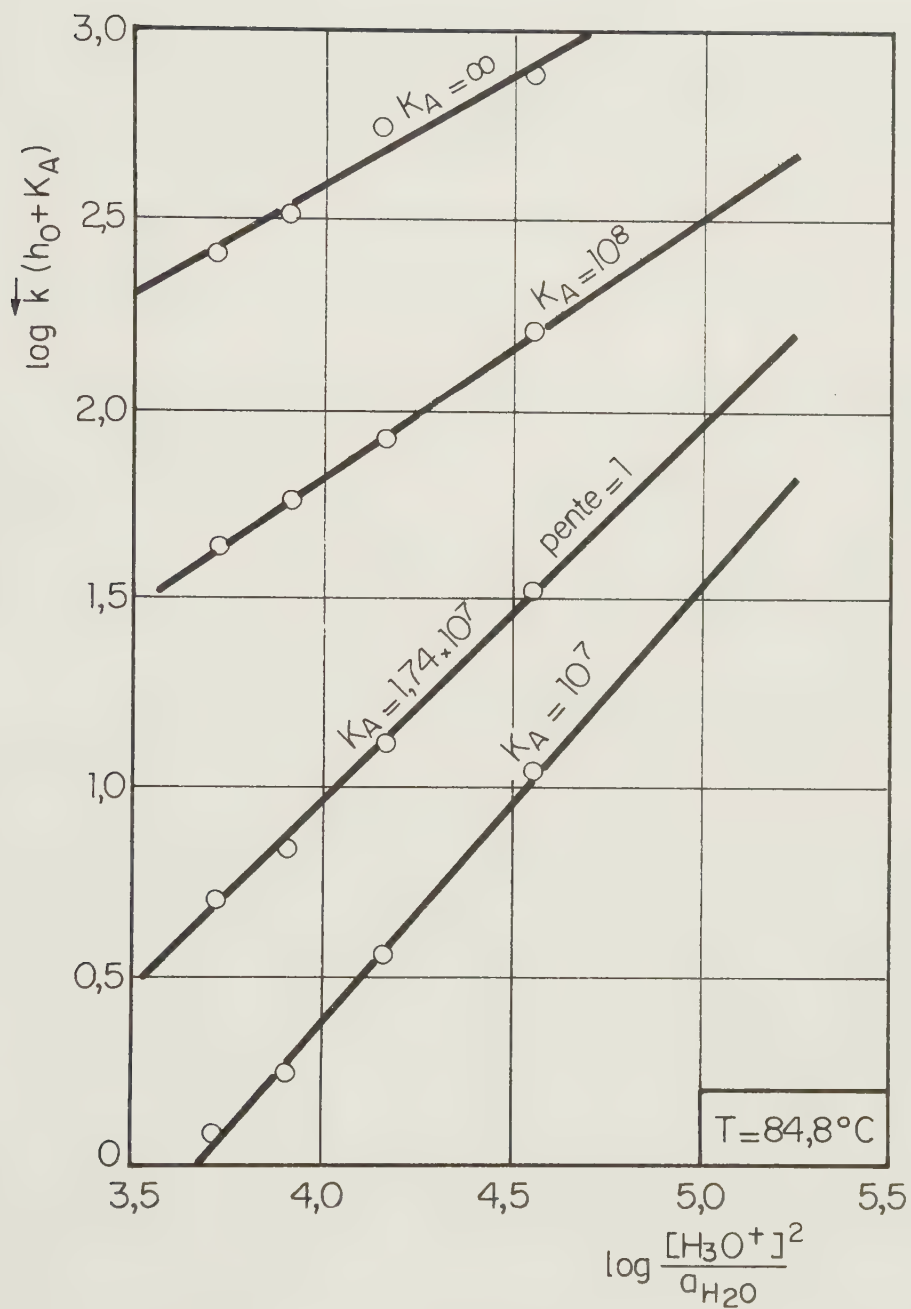


Fig. 24. DETERMINATION DE LA CONSTANCE D'IONISATION K_A DE L'ACIDE p-XYLENE-SULFONIQUE

On a alors résolu le problème avec beaucoup plus de précision par calcul sur ordinateur : pour chaque valeur de K_A essayée, l'ordinateur détermine u par la méthode des moindres carrés. Par convergence, on arrive très rapidement à la valeur correcte de K_A . Les résultats de ce calcul sont donnés dans le tableau XXXVIII.

TABLEAU XXXVIII

DETERMINATION DU p_{K_A} DES ACIDES XYLENE-SULFONIQUE A $T = 84,8^\circ\text{C}$

Composé	K_A	$- p_{K_A}$
Acide m-xylène-4-sulfonique	$3,43 \cdot 10^6$	6,54
Acide p-xylène-sulfonique	$1,74 \cdot 10^7$	7,24

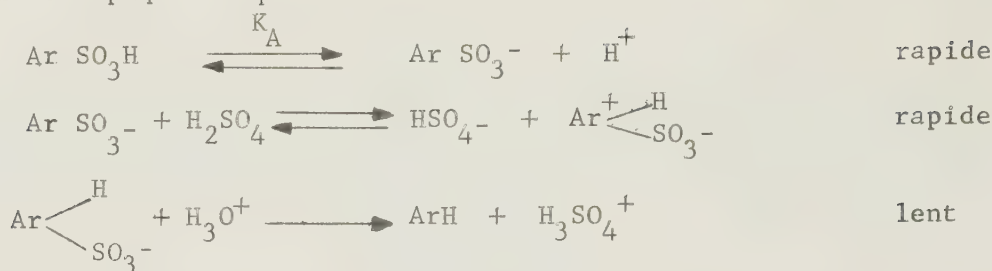
Ces valeurs, comparées à celles figurant dans le tableau XXXVII semblent un peu forts. D'autre part on peut faire les réserves suivantes :

- Dans l'établissement de l'équation $\log \bar{k} = \log \frac{[H_3O^+]^2}{a_{H_2O}}$ + cte, on n'a tenu compte que de l'intervention de l'entité sulfonante $H_3SO_4^+$, alors que celle de $H_2S_2O_7$ ne peut être totalement négligée.

- Par ailleurs les valeurs de la fonction $[H_3O^+]^2/a_{H_2O}$ utilisées dans les corrélations précédentes devraient, pour raison d'homogénéité, avoir la même origine que celles concernant la fonction $H_3SO_4^+$ appliquées pour la réaction directe, puisque la première de ces fonctions est déduite de la seconde et de l'équilibre thermodynamique de la réaction. En fait en opérant de cette manière, c'est-à-dire avec les valeurs de H_3O^+ calculées par Wyatt (28) (29) et extrapolées comme indiqué dans la partie annexe, le calcul sur ordinateur ne converge pas vers une valeur stable de p_{K_A} . Par contre, avec les données de Young (83) (84) on obtient les valeurs de p_{K_A} du tableau XXXVIII et illustrés dans les figures 23 et 24.

Malgré les affirmations de Wanders et Cerfontain (62), les réserves précédentes font apparaître que leur approche du problème n'est pas exempte de critiques. Néanmoins on peut tenter d'explicitier le schéma réactionnel à partir de la corrélation de vitesse observée. En réalité celle-ci ne reflète pas directement le schéma réactionnel que l'on déduit de celui de la sulfonation par application du principe de réversibi-

lité microscopique et qui s'écrit :



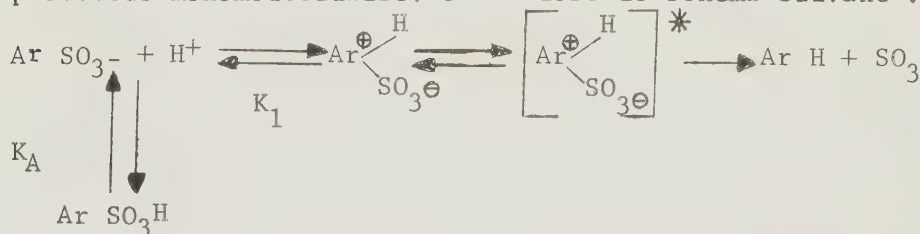
Ce schéma conduit en effet à faire intervenir dans les corrélations la fonction : $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{HSO}_4^-]}$ qui n'est pas applicable dans le domaine de concentration en acide mis en oeuvre en ce qui concerne le terme

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ très petit et mal connu que ce soit à partir des données de Young ou de celles de Wyatt. C'est la raison pour laquelle on utilisera la fonction mieux connue $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$ qui lui est formellement équivalente comme on le verra dans la partie annexe.

En raison de toutes les difficultés rencontrées dans la ligne d'interprétation de Wanders et Cerfontain on a repris une proposition déjà ancienne de Long (53) et Gold (32) (mécanisme A_1) et abordé le problème de manière plus classique à l'aide des fonctions d'acidité.

IV.2.2. Interprétation suivant un mécanisme A_1

On supposera que l'intermédiaire réactionnel est l'acide sulfonique protoné sur le noyau aromatique et qu'il se transforme selon un processus monomoléculaire. On a alors le schéma suivant :



dans lequel K_A et K_1 représentent respectivement les constantes d'ionisation de l'acide sulfonique et de l'anion sulfonique protoné sur le noyau aromatique.

Dans la suite, pour alléger la formulation on désignera par SH , S^- et S-H^+ l'acide sulfonique, l'anion et l'anion protoné, et on considèrera K_1 comme très grand, c'est-à-dire que la concentration de l'anion protoné est négligeable par rapport à celle de l'anion non protoné. Compte tenu de l'équilibre préalable de protonation de l'anion de constante $K_1 = a_{\text{S}^-} a_{\text{H}^+} / a_{\text{S-H}^+}$, l'expression de la constante de vitesse expérimentale d'ordre 1^k par rapport à la concentration analytique C de substrat s'écrit :

$$\frac{k}{k'} = \frac{v}{C} = \frac{k_1}{K_1} \frac{[\text{S}^-]}{C} \quad a_{\text{H}^+} + \frac{v_{\text{S}^-}}{v_{\text{S-H}^+}} \quad [84]$$

où k_1 est une constante de nature thermodynamique ($k_1 = \frac{k T}{K h}$ k et h étant les constantes de Boltzmann et de Planck et $K = \frac{1}{h}$ la constante thermodynamique de l'équilibre d'activation à partir de l'anion protoné.

Tenant compte de la définition de h_o : $h_o = a_H + \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}}$ où B et BH^+ représentent respectivement la base et son acide conjugué servant d'indicateurs colorés, l'expression précédente s'écrit en éliminant a_{H^+} :

$$\frac{\leftarrow k}{K_1} = \frac{k_1}{K_1} \cdot \frac{[S^-]}{C} h_o \quad , \quad \frac{\gamma_S - \gamma_{BH^+}}{\gamma \neq \gamma_B} \quad [85]$$

On admettra que le rapport des coefficients d'activité composé de termes symétriques ne varie pratiquement pas dans la zone d'acidité des mesures, c'est-à-dire que :

$$\frac{\leftarrow k}{K_1} = \frac{k_1}{K_1} \cdot \frac{[S^-]}{C} h_o \quad [86]$$

Trois cas peuvent se présenter selon l'importance de la dissociation de l'acide sulfonique. Si l'on envisage d'abord que l'acide sulfonique est totalement dissocié, cela revient à écrire $[S^-]/C = 1$.

L'expression précédente se simplifie :

$$\frac{\leftarrow k}{K_1} = \frac{k_1}{K_1} h_o \quad \text{et pour les besoins de la corrélation, on écrit :}$$

$$\log \leftarrow k = -H_o + \text{constante} \quad [87]$$

Comme seconde possibilité on considère que la dissociation de l'acide est pratiquement négligeable. De la constante d'équilibre de dissociation on tire :

$$\frac{[S^-]}{C} = \frac{K_A}{a_{H^+}} \frac{\gamma_{SH}}{\gamma_{S^-}} \quad [88]$$

Introduisant ce rapport dans l'expression [84] on obtient :

$$\frac{\leftarrow k}{K_1} = \frac{k_1}{K_1} \frac{\gamma_{SH}}{\gamma \neq} \quad [89]$$

Cette relation conduit à une indépendance de la constante de vitesse de désulfonation vis à vis de l'acidité puisque l'on peut raisonnablement supposer que le rapport des coefficients se rapportant à des espèces très voisines doit rester constant quand l'acidité varie.

Cette conclusion n'est pas vérifiée par les résultats expérimentaux. Par ailleurs comme on l'a vu précédemment, l'hypothèse selon laquelle l'acide sulfonique qui est un acide fort, n'est pratiquement pas dissocié ne peut être retenue. En définitive le cas d'une dissociation pratiquement nulle de l'acide sulfonique semble pouvoir être rejeté.

Reste à examiner le cas intermédiaire d'une dissociation non négligeable de l'acide sulfonique. Dans ce cas on tire facilement de l'expression thermodynamique de l'équilibre de dissociation de l'acide sulfonique.

$$\frac{[S^-]}{C} = \frac{1}{\frac{1 + a_{H^+} \cdot \gamma_{S^-}}{K_A \cdot \gamma_{SH}}} \quad [90]$$

Reporté dans [84] cette formule conduit à une nouvelle expression de $\overleftarrow{k}$

$$\overleftarrow{k} = \frac{k_1}{K_1} \cdot \frac{1}{\frac{1 + a_{H^+} \cdot \gamma_{S^-}}{K_A \cdot \gamma_{SH}}} \cdot \frac{a_{H^+} \cdot \gamma_{S^-}}{\gamma_{H^+}} \quad [91]$$

La meilleure utilisation de cette expression consiste à supposer, comme pour l'équilibre de protonation de l'anion sulfonique qu'en premier analyse son équilibre de dissociation se comporte comme l'équilibre d'ionisation des indicateurs colorés de Hammett. Cette hypothèse se traduit par :

$$\overleftarrow{k} = \frac{k_1}{K_1} \cdot \frac{1}{1 + \frac{h_o}{K_A}} h_o \quad \text{ou} \quad \overleftarrow{k} \left(1 + \frac{h_o}{K_A} \right) = \frac{k_1}{K_1} h_o$$

d'où en passant aux logarithmes

$$\log \overleftarrow{k} \left(1 + \frac{h_o}{K_A} \right) = -H_o + c \quad [92]$$

On a donc deux formules à essayer. Dans le tableau XXXIX on a rassemblé les données de la littérature concernant les pentes des corrélations $\log \overleftarrow{k} = f(-H_o)$ et on a inclus les résultats expérimentaux de cette thèse relatifs à la désulfonation de l'acide p-xylène-sulfonique et m-xylène-4-sulfonique.

TABLEAU XXXIX

DESULFONATION DES ACIDES ARYLSULFONIQUES : PENTE DES CORRELATIONS $\log \bar{k} = f(-H_0)$

Acide	*	T°C	Catalyseur	Pente	Références
Benzène-sulfonique	0	140	H ₂ SO ₄	0,6 → - 0,6	(61) (62)
o-toluène-sulfonique	1	120	H ₂ SO ₄	0,75	(61) (62)
"		140	"	0,64	" "
m-toluène-sulfonique		"	"	0,30	" "
p-toluène-sulfonique		120	"	0,65	" "
"		140	"	0,72 → 0,2	" "
m-xylène-4-sulfonique	2	100	HCl	0,70	(48)
"		"	H ₂ SO ₄	0,70	(64)
"		115	"	0,5 → -3,0	(56)
"		84,8	"	0,14	CE TRAVAIL
p-xylène-sulfonique		140	HCl	0,9 → 0,7	(48)
"		130	H ₂ SO ₄	0,60	(64)
"		140	"	0,78 → 0,6	(48) (53)
"		"	"	0,3 → -0,7	(56)
"		84,8	"	0,38	CE TRAVAIL
hydroquinone-sulfonique		60	"	0,50	(49) (50)
5-sulfosalicylique		100	HCl	0,40	(89)
"		"	H ₂ SO ₄	0,60	(89)
mésitylène-sulfonique	3	100	HCl	0,89	(48) (90)
"		"	"	1,08	(48) (53)
"		12,3	H ₂ SO ₄	0,59	(35)
"		90	"	0,82	(57)
"		100	"	0,90	(48) (53)
pseudocumène-sulfonique		"	HCl	0,72	(48) (90)
"		120	H ₂ SO ₄	0,7 → 0,2	(57)
hémimellitene-sulfonique		100	"	0,58 → 0,3	(59)
1-3-5-tribromobenzène-sulfonique	4	140	HCl	0,67	(48) (90)
isodurène-sulfonique		12,3	H ₂ SO ₄	0,85	(36)
durène-sulfonique		"	"	0,99	(36)
pentaméthylbenzène sulfonique	5	12,3	H ₂ SO ₄	0,95	(36)
1-naphtalène-sulfonique		100	HCl	0,4	(89)
"		"	"	0,4	(89)
"		"	"	0,9 → 0,7	(91)

* nombre de substituents sur l'hydrocarbure correspondant

La lecture de ce tableau est assez édifiante. S'il existe effectivement une proportionnalité entre $\log k$ et $-H_o$, les pentes sont comprises entre - 3,0 et 1,08, les pentes unitaires étant l'exception. Cependant lorsqu'on obtient des pentes négatives, cela est probablement dû à la résulfonation de l'hydrocarbure, ainsi qu'il a été clairement démontré (61) pour la désulfonation des acides o. et p-toluène-sulfoniques. On remarque par ailleurs que pour un même composé les pentes varient énormément suivant les auteurs. En tout état de cause, dans l'ensemble, les pentes diminuent lorsque l'acidité augmente.

La formule [87] n'est donc pas satisfaisante et on est naturellement conduit à tester l'expression [92] $\log k \left(\frac{1+h_o}{K_A} \right)^{-H_o} + c \stackrel{?}{=} e$,

qui peut se mettre sous la forme :

$$\log k (h_o + K_A) = u (-H_o) + c \stackrel{?}{=} e \quad [93]$$

On utilisera la méthode décrite au chapitre 4.2.1. :

Par approximations successives graphiques (figures 25 et 26), on obtient des valeurs approchées de K_A satisfaisant l'équation [93] avec $u = 1$.

La valeur exacte de K_A a été ensuite déterminée par calcul sur ordinateur. Les résultats sont donnés dans le tableau XL.

TABEAU XL

DETERMINATION DU P_{K_A} DES ACIDES XYLENE-SULFONIQUES A $T = 84,8^\circ C$

Composé	K_A	- pK_A
Acide m-xylène-4-sulfonique	$4,13.10^5$	5,62
Acide p-xylène-sulfonique	$3,21.10^6$	6,51

Un traitement analogue, mais seulement par approximations successives graphiques, a été effectué pour quelques acides sulfoniques par Cerfontain (63). Les résultats sont rassemblés dans le tableau XLI.

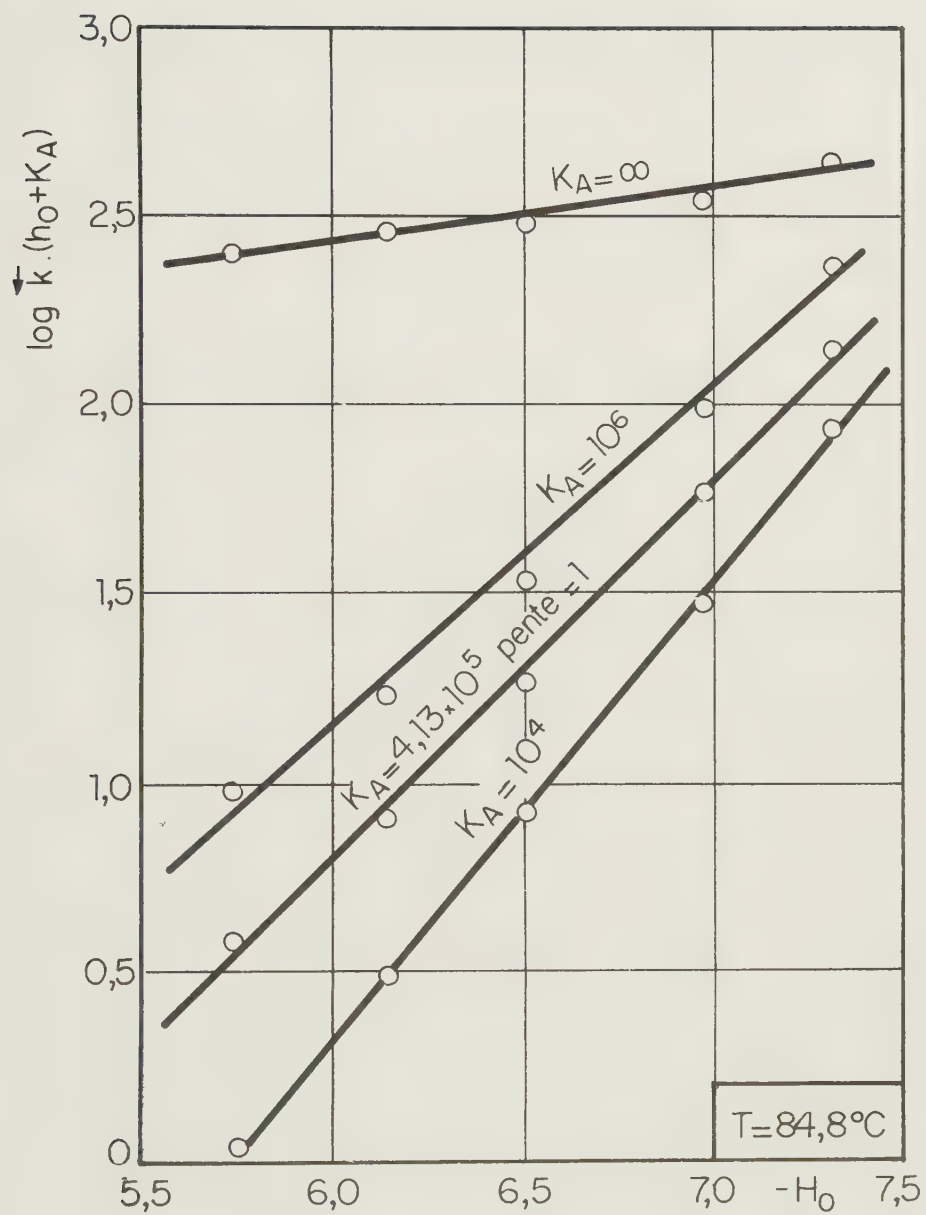


Fig. 25. DETERMINATION DE LA CONSTANCE D'IONISATION K_A DE L'ACIDE m-XYLENE-4-SULFONIQUE

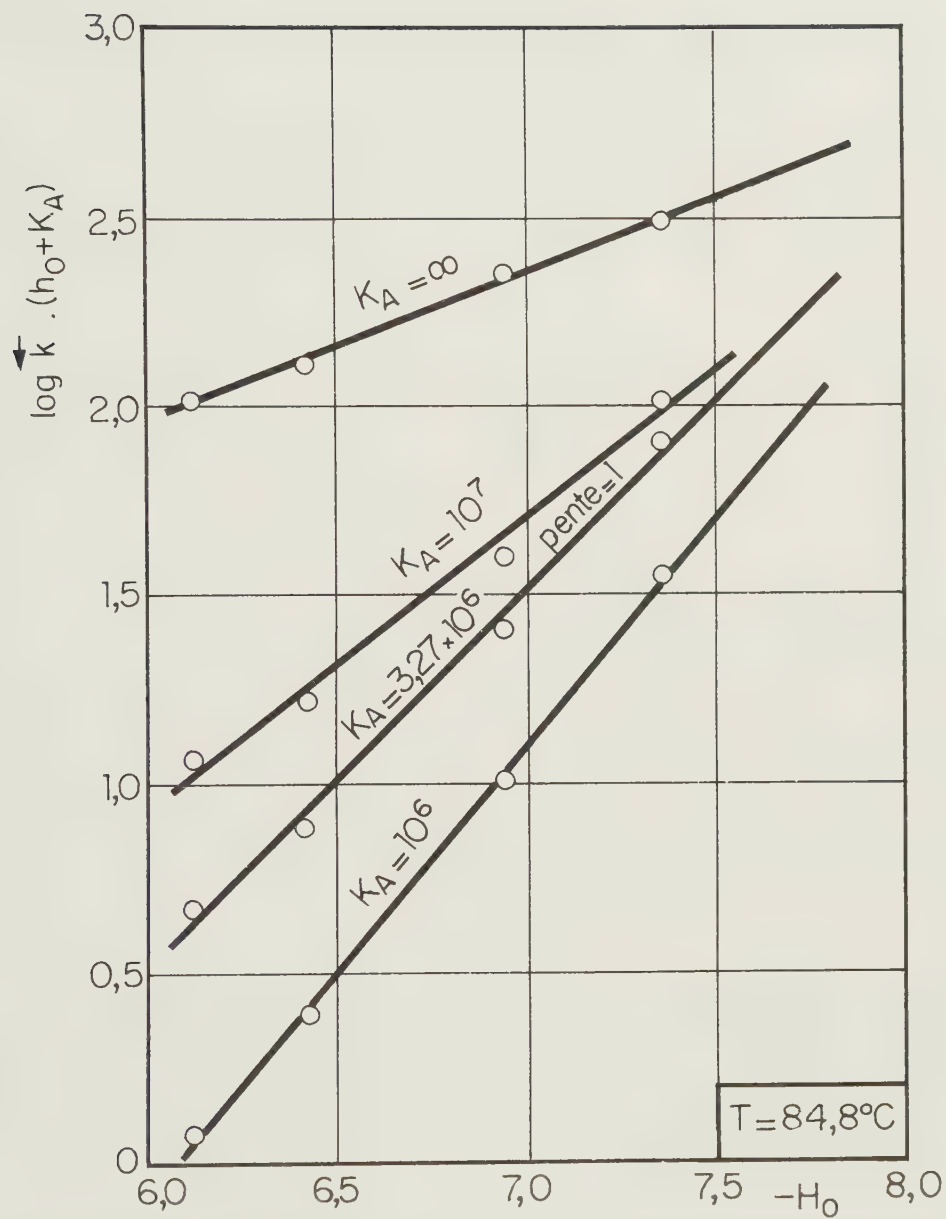


Fig.26. DETERMINATION DE LA CONSTANCE D'IONISATION K_A DE L'ACIDE p-XYLENE-SULFONIQUE

TABLEAU XLI

p_{K_A} DES ACIDES ARYLSULFONIQUES : EVALUATION A PARTIR DE LA FORMULE [90]

Acide sulfonique	Catalyseur	- H ₂ O	T°C	- p _{K_A}	Références
m-xylène-4-sulfonique	HCl	1,0 - 4,7	100	4,5	(48)
p-xylène-sulfonique	"	0,7 - 4,0	140	3,0	(48)
mésitylène-sulfonique	"	0,25 - 2,77	100	3,5	(48) (90)
pseudo-cumène-sulfonique	"	1,38 - 5,41	100	4,0	(48) (90)
o-toluène-sulfonique	H ₂ SO ₄	5,6 - 6,9	120	6,5	(61) (62)
p-toluène-sulfonique	"	5,6 - 6,9	120	6,0	(61) (62)
p-naphtalène-sulfonique	"	3,5 - 5,7	100	5,5	(91)
hydroquinone-sulfonique	"	5,1 - 6,6	60	6,0	(49) (50)
m-xylène-4-sulfonique	H ₂ SO ₄	5,74 - 7,32	84,8	5,62	présent travail
p-xylène-sulfonique	"	6,12 - 7,36	84,8	6,51	

Les valeurs de p_{K_A} des acides xylène-sulfoniques ainsi calculées semblent d'un ordre de grandeur correct, mais ne sont pas non plus exemptes d'ambiguïté.

En définitive il n'est guère possible de choisir pour la réaction de désulfonation entre les deux types de mécanisme A₁ ou A₂ proposés en raison des hypothèses que l'un et l'autre impliquent. A cet égard un progrès décisif pourra être fait quand on connaîtra avec certitude les p_{K_A} des acides sulfoniques à partir de méthodes de mesure directes et indépendantes de la cinétique.

V. CONCLUSION

Dans le travail qui vient d'être exposé, on a d'abord rappelé les travaux essentiels relatifs à la cinétique de la réaction de sulfonation des hydrocarbures aromatiques par l'acide sulfurique aqueux et relatifs à la cinétique de la désulfonation des acides aryl-sulfoniques. L'étude bibliographique détaillée montre que la situation n'est pas claire lorsqu'on considère l'ensemble des résultats obtenus.

L'étude cinétique de la réaction de sulfonation en système hétérogène des m. et p-xylènes a permis de déterminer la phase où a lieu la réaction (phase sulfurique), l'influence de l'agitation (existence d'un seuil d'agitation) et de confirmer l'ordre un par rapport à l'aromatique. L'étude de l'influence de la température permet de constater que la loi d'Arrhénius est bien suivie et que l'énergie d'activation expérimentale diminue quand l'acidité augmente. L'influence de l'acidité a été examinée plus particulièrement sous l'angle de corrélations entre le logarithme de la constante de vitesse et le logarithme de l'activité des espèces sulfonantes $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ et H_3SO_4^+ . Le rapport de réactivité $s = k'_{\text{mx}}/k'_{\text{px}}$ est peu élevé, ce qui montre que la réaction de sulfonation est peu sélective, et d'autant moins que la sévérité des conditions opératoires augmente.

En système hétérogène, lorsque l'acidité est inférieure à 80 % poids en acide sulfurique, l'équilibre sulfonation-désulfonation apparaît. Bien qu'opérant en système biphasé, on accède alors par une étude cinétique classique de cet équilibre à la détermination de la constante de désulfonation homogène k qui en présence d'une agitation suffisante est limitative de la réaction inverse.

Par contre en l'absence d'agitation, la réaction de désulfonation n'a pas lieu de manière notable ; seule la réaction de sulfonation homogène est possible. En milieu hétérogène sous agitation la vitesse de la réaction de sulfonation homogène est modifiée par l'intervention du coefficient β de la loi de Henry ; réduite d'un facteur de 10^3 environ, elle devient du même ordre de grandeur que la vitesse de la réaction de désulfonation, d'où apparition de l'équilibre. On détermine de la sorte des constantes de vitesse de désulfonation dans des conditions opératoires (température modérée, acidité élevée) généralement peu étudiées jusqu'à présent. L'influence de l'acidité a été examinée sous l'angle de corrélations entre le logarithme de la constante de vitesse de désulfonation et $-\text{H}_0$, les pentes observées étant très inférieures à l'unité. La loi d'Arrhénius est bien suivie. Elle permet de déterminer un ΔH de $-9,3$ kcal/mole pour la réaction de sulfonation (exothermique) dans l'acide sulfurique à 80 %. La sélectivité de la réaction de désulfonation diminue aussi quand les conditions opératoires sont plus sévères.

L'étude cinétique de la réaction de sulfonation en phase homogène a permis de confirmer l'ordre un par rapport à l'aromatique.

L'influence de l'acidité a été examinée sous l'angle de corrélations entre le logarithme de la constante de vitesse et le logarithme de l'activité des espèces sulfonantes $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ et H_3SO_4^+ . L'étude de l'influence de la température sur la vitesse de sulfonation du m-xylène permet de confirmer le résultat obtenu dans la littérature pour le paraxylène, à savoir que l'énergie d'activation de la réaction de sulfonation homogène des xylènes est indépendante de la concentration en acide sulfurique. Le rapport de réactivité méta-para est voisin de celui mesuré en système hétérogène.

La comparaison des résultats système homogène-système hétérogène a permis de déterminer de manière générale la solubilité à 25°C des m. et p-xylènes dans l'acide sulfurique de concentration supérieure à 80 %, et ce dans un domaine d'acidité où les mesures directes de solubilité sont rendues impossibles par la trop grande vitesse de la réaction de sulfonation.

L'ensemble des observations et résultats obtenus conduit à confirmer le schéma réactionnel de la réaction de sulfonation proposé par Kort et Cerfontain : le mécanisme est du type SE_2 ; la première étape, limitative de la vitesse est un équilibre lent, dans lequel l'espèce sulfonante se fixe sur l'aromatique pour donner un complexe σ , de formule controversée. L'étape suivante, rapide, tout au moins dans l'acide sulfurique de concentration inférieure à 96 %, consiste en un transfert de proton de l'intermédiaire à la base forte HSO_4^- . On montre, grâce aux valeurs des pentes des corrélations vitesse-acidité, que l'entité sulfonante la plus probable dans l'acide sulfurique de concentration moyenne est H_3SO_4^+ et $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ dans l'acide sulfurique plus concentré. Ces entités interviennent simultanément, mais avec un poids différent suivant l'acidité.

Pour la réaction de désulfonation on a interprété les résultats suivant deux types de mécanisme A_1 ou A_2 , sans pouvoir cependant choisir entre eux en raison des hypothèses que l'un et l'autre impliquent. A cet égard un progrès décisif pourra être fait lorsqu'on connaîtra avec certitude les pK_A des acides sulfoniques à partir de méthodes de mesure directes et indépendantes de la cinétique.

On a utilisé la méthode décrite dans la littérature par Leitman et Pevzner (56). Les acides sulfoniques sont préparés à partir des hydrocarbures purs appropriés par sulfonation : à 300 ml d'hydrocarbures on ajoute 360 ml d'acide sulfurique concentré (96 %) sous agitation énergique à 40°C. On chauffe alors le mélange réactionnel à 90 - 95°C pendant 40 mn pour le m-xylène et 2 h pour le p-xylène. Après refroidissement et séparation de l'hydrocarbure qui n'a pas réagi, on introduit 300 ml d'eau glacée et on garde le mélange à 0 - 5°C. L'acide sulfonique précipité est recueilli et cristallisé 2 fois dans l'eau (1/5 du poids de l'acide sulfonique) et 2 fois dans le chloroforme. Il est alors séché dans un courant d'azote sec pour chasser le solvant résiduel. L'acide sulfonique obtenu de cette manière contient 2 moles d'eau de cristallisation par mole d'acide sulfonique. Dans ces conditions le m-xylène est sulfoné en position 4 et le p-xylène en position 2, la seule possible d'ailleurs. On identifie en général les sulfonates des xylènes par le point de fusion de leurs sels de thiuronium (70).

Acide m-xylène-4-sulfonique : sel de S-benzylthiuronium F°C : 156,5
sel de S-(p-nitrobenzyl)-thiuronium
F°C : 200,6

Les xylènes, liquides à température ordinaire, ont été purifiés par chromatographie préparative en phase gazeuse.

GAZ VECTEUR : hélium, débit 3 litres/h.

TEMPERATURE COLONNE : 120°C
TEMPERATURE INJECTEUR : 190°C
TEMPERATURE DETECTEUR : 200°C

Les séparations ont porté sur des quantités de l'ordre de 300 mm³ de m. ou p-xylène recueilli. Elles sont mises aussitôt en solution dans le méthanol.* La Bentonite est une argile de formule $\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{Si O}_2)_4 \text{H}_2\text{O}$. La Bentone 34 est obtenue en traitant cette argile avec les sels d'ammonium de diméthyl dioctadécyle. Elle permet d'effectuer la séparation des isomères des xylènes alors que cette séparation est impossible avec les phases stationnaires normales, même dans des colonnes capillaires (69) (92).

VI.3. PREPARATION DES SOLUTIONS SULFURIQUES AQUEUSES

Les solutions sulfuriques aqueuses sont préparées par mélange en quantité convenable d'acide sulfurique concentré Merck titrant 95 - 97 % et d'eau distillée. L'acide est ensuite dosé par de la soude normale en présence de phénolphthalène. Son titre est la moyenne d'au moins trois mesures.

VI. METHODES EXPERIMENTALES DE L'ETUDE CINETIQUE

VI.4.1. Système hétérogène

Les essais ont été menés dans un réacteur cylindrique en verre Pyrex à axe horizontal de volume 0,5 l. Il est muni d'une jaquette d'eau dont la température est régulée au $1/10^{\circ}\text{C}$ par un thermostat Haake ; ce réacteur est placé sur une secoueuse et l'agitation, du type pendulaire est réglée par un Rototransfo "Supreix". On a utilisé aussi un réacteur vertical fixe de même volume muni d'un agitateur central à turbine mû par entraînement magnétique. La vitesse d'agitation est mesurée au moyen d'un tachymètre. Dans les deux cas la température est prise au sein même du milieu réactionnel grâce à un puits thermométrique. Un dispositif à self-sealing permet de faire des prises sans ouvrir le réacteur.

Le milieu réactionnel est formé par deux phases immiscibles :

- une phase sulfurique de volume $V = 0,15$ l au minimum.
- une phase organique qui comprend, dans le cas de la réaction de sulfonation.
 - . de l'isooctane utilisé comme diluant ($\approx 0,05$ l).
 - . du n-octane utilisé comme étalon interne pour l'analyse chromatographique ($\approx 0,05$ ml).
 - . les m. et p-xylènes seuls ou en mélange (volume initial compris entre 3 et 6 ml).

Le milieu réactionnel ayant atteint la température désirée, au temps $t = 0$, avant de mettre en route l'agitation on injecte quelques microlitres de la phase organique sur la colonne de chromatographie. Le chromatogramme permet de mesurer R_0 , rapport de surface xylène/étalon au début de la réaction. On met alors en route l'agitation et à l'instant t convenable on détermine de la même façon la valeur de R , rapport de surface xylène/étalon. Le degré d'avancement de la réaction de sulfonation est donné par $A = R_0 - R/R_0$ [94].

En effet si k est le coefficient d'étalonnage de la colonne, la masse de m -xylène présente dans le milieu à l'instant t est proportionnelle au rapport de surface R en vertu de l'expression :

$$\text{Masse } m\text{-xylène} = k \times \text{masse étalon} \times \frac{\text{Surface pic } m\text{-xylène}}{\text{Surface pic étalon}} = k \times \text{masse étalon} \times R \quad [95]$$

Il faut aussi supposer que la masse de l'étalon ne varie pas au cours du temps, ce qui est admissible vu le système employé (milieu fermé, prises d'essai de quelques mm³).

En pratique le rapport de surface R peut être remplacé avantageusement par le rapport des hauteurs de pics, car la largeur des pics ne varie pas au cours d'une même série de chromatogrammes. On remarque en outre que l'emploi de la formule [94] ne nécessite pas l'étalonnage préalable de la colonne pour déterminer k .

Pour la réaction de désulfonation, au temps $t = 0$ on introduit en phase sulfurique une certaine quantité d'acide sulfonique (25 g). On met en route l'agitation ; la désulfonation procède par relarguage du xylène au profit de la phase organique auxiliaire. On détermine comme précédemment le rapport R , hauteur pic xylène/hauteur pic étalon. Comme dans la plupart des cas la réaction de désulfonation est équilibrée, le rapport R_{∞} qui correspondrait à une réaction totale ne peut être atteint expérimentalement. Par conséquent, pour déterminer le degré d'avancement $A = R/R_{\infty}$, il est nécessaire de procéder à l'étalonnage préalable de la colonne pour déterminer la valeur théorique de R_{∞} correspondant à une réaction totale avec la formule :

$$R_{\infty} = k \times m_{\infty} / \text{masse étalon} \quad [96]$$

(m_{∞} est la masse théorique finale de xylène correspondant à une réaction totale).

VI.4.2. Système homogène

Les mesures spectrales sont faites au moyen d'un spectrophotomètre JOBIN et YVON type "MAROC" dans la région de 230 nm pour le m-xylène et 280 nm pour le p-xylène. Les cellules en quartz de un centimètre d'épaisseur, l'une servant de référence, l'autre servant à la réaction, sont maintenues à température constante au $1/10^{\circ}\text{C}$ par un dispositif thermostatique dans le spectrophotomètre. La température d'une cellule contenant de l'eau et placée dans le compartiment de mesure du spectrophotomètre est vérifiée périodiquement au cours des mesures. Le xylène est introduit au temps initial dans la cellule de réaction renfermant 3 ml de solution sulfurique aqueuse sous forme d'une solution mère 10^{-1} M dans le méthanol. On en injecte en général 3 ml au moyen d'une microsiringue. On suit alors l'apparition de l'acide sulfonique en notant, en fonction du temps, la densité optique du mélange réactionnel, déduction faite de l'absorption due au solvant et déterminée à l'aide de la cuve de référence.

Les densités optiques finales, de l'ordre de 0,6, doivent être stables au cours du temps. S'il n'en est pas ainsi, c'est que l'agitation initiale, exercée lors de l'introduction du réactif, a été insuffisante. L'expérience doit alors être recommencée.

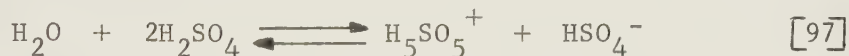
VII. PARTIE ANNEXE

VII.1. COMPOSITION ET PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DE L'ACIDE SULFURIQUE AQUEUX.VII.1.1. Spectroscopie Infrarouge

Des études dans l'infrarouge de l'acide sulfurique concentré ont démontré la présence des entités H_2SO_4 et H_3O^+ (93)(94), H_2SO_7 (94), HSO_4^- (93) et sans doute de la paire d'ions (HSO_4^- , H_3O^+) (95) et de l'espèce moléculaire (H_2O , H_2SO_4) (95).

VII.1.2. Spectroscopie Raman

Maranville, Young et Smith (83) à partir de mesures par spectroscopie Raman ont calculé les concentrations des espèces $\text{SO}_4^{=}$, HSO_4^- , H_2SO_4 dans l'acide sulfurique jusqu'à 84 %. Young et Walraven (84), étendant les mesures en milieu plus concentré, ont fait alors appel à une nouvelle espèce H_5SO_5^+ qui prend naissance suivant la réaction :

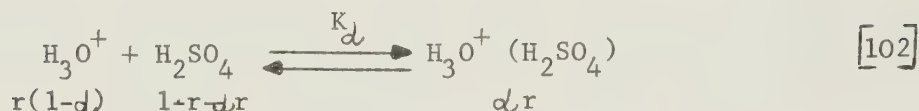
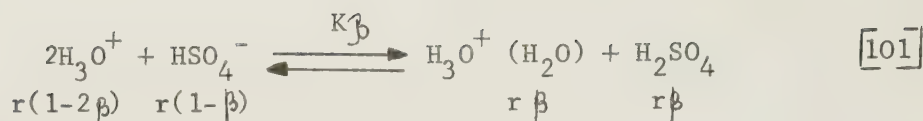


Ils ont pu estimer les concentrations des espèces H_5SO_5^+ , HSO_4^- , $\text{SO}_4^{=}$ et H_2SO_4 . Toutes ces valeurs ont été répertoriées par Brock, Robertson et Dunford (86).

Zarachni et Vinnik (96) ont aussi déterminé les concentrations des espèces HSO_4^- et $\text{SO}_4^{=}$ à partir des intensités des bandes 1040 et 980 cm^{-1} . Ils ont constaté que la fréquence 910 cm^{-1} , caractéristique de H_2SO_4 non dissocié, subissait avec la dilution un déplacement et tombait à 884 cm^{-1} dans l'acide à 15 %. Ils ont suggéré l'intervention de l'espèce HSO_4^- , H_3O^+ selon :



Young et Walraven [84] avaient prouvé l'existence en milieu sulfurique concentré de l'espèce H_5SO_5^+ sur la base d'un déplacement dans la fréquence 1040 cm^{-1} . Cette observation est contestée par Zarachni et Vinnik, et par Gillespie et Robinson (97).



On pose ensuite :

$$q = \text{nombre total de molécules} = [1 + r(1-d-\beta)] \quad [103]$$

$$p = [1 - r(1+d-\beta)] \quad [104]$$

$$\text{et } \chi_{\text{H}_3\text{O}^+} = r(1-d-2\beta)/q \quad \chi_{\text{HSO}_4^-} = r(1-\beta)/q$$

$$\chi_{\text{H}_3\text{O}^+ (\text{H}_2\text{SO}_4)} = rd/q \quad \chi_{\text{H}_3\text{O}^+ (\text{H}_2\text{O})} = r\beta/q \quad \chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = p/q$$

d'où :

$$K_d = dq / (1-d-2\beta) \quad p = 1$$

$$K_\beta = \beta pq / (1-d-2\beta)^2 (1-\beta) r^2 = 0,05$$

$$K_{100} = r^2 (1-\beta) (1-d-2\beta) / pq \quad a_{\text{H}_2\text{O}} = 2550$$

Par approximations successives à partir des expressions de K_d et K_β , on obtient pour chaque valeur de r un couple de valeurs d, β . D'où le calcul de χ et à partir de là, introduisant la densité de l'acide sulfurique, on arrive aux concentrations des espèces postulées.

L'auteur propose cependant pour perfectionner sa méthode de l'introduction d'autres espèces, telles $[\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}]$.

L'accord entre les résultats des travaux de Wyatt et ceux de Young est considéré par ce dernier comme satisfaisant en l'absence de renseignements sur les coefficients d'activité.

VII.1.4. Etat du proton en solution sulfurique aqueuse

Brock, Robertson et Dunford (86) partent des hypothèses suivantes :

- Les données de h_o sont une mesure de l'acidité vraie des solutions sulfuriques aqueuses.

- Quatre espèces de protons hydratés peuvent coexister dans la même solution en contribuant additivement à l'acidité totale. D'où :

$$h_o = \frac{[H_3O^+]}{a_{H_2O} \cdot f_{BH^+}} + \frac{[H_5O_2^+]}{a_{H_2O}^2 \cdot f_{BH^+}} + \frac{[H_7O_3^+]}{a_{H_2O}^3 \cdot f_{BH^+}} + \frac{[H_9O_4^+]}{a_{H_2O}^4 \cdot f_{BH^+}} \quad [105]$$

Cette équation se simplifie si l'on pose :

$$f_{H^+} (H_2O)_n \frac{f_B}{f_{BH^+}} = 1 \quad [106] \quad \text{il vient :}$$

$$h_o = \frac{[H_3O^+]}{a_{H_2O}} + \frac{[H_5O_2^+]}{a_{H_2O}^2} + \frac{[H_7O_3^+]}{a_{H_2O}^3} + \frac{[H_9O_4^+]}{a_{H_2O}^4} \quad [107]$$

De plus :

$$[H_5SO_5^+] + [H_3O^+] + [H_5O_2^+] + [H_7O_3^+] + [H_9O_4^+] = [\text{Total } H^+] \quad [108]$$

$[\text{Total } H^+]$ est obtenu à partir des mesures par Spectre Raman (83) (84) des concentrations des espèces H_2SO_4 , HSO_4^- , $SO_4^{=}$, $H_5SO_5^+$ par l'expression :

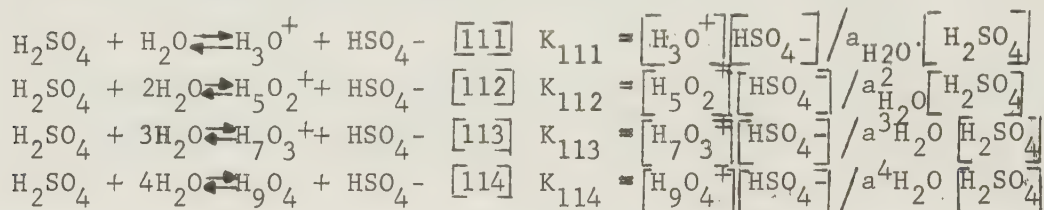
$$[\text{Total } H^+] = [HSO_4^-] + 2[SO_4^{=}] \quad [109]$$

Les valeurs de a_{H_2O} utilisées sont celles de Giauque et collaborateurs (85) et de Arned et Hamer (98) pour les concentrations en acide inférieures à 9 %. Les h_o sont ceux de Paul et Long (99) jusqu'à 60 % et ceux de Jorgensen et Hartter (100) au delà de 60 %.

La troisième équation est :

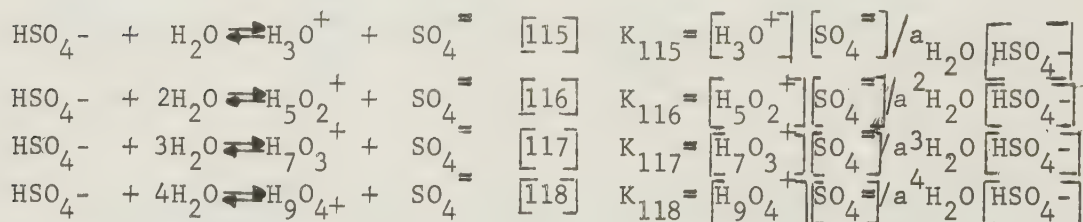
$$[H_5SO_5^+] + [H_3O^+] + 2[H_5O_2^+] + 3[H_7O_3^+] + 4[H_9O_4^+] = [\text{total } H_2O \text{ d'aquation du proton}]$$

[110]. Disposant ainsi de 3 équations simultanées, on ne peut obtenir que 3 concentrations d'hydrates de proton pour chaque concentration d'acide, après avoir opéré un choix satisfaisant pour $[total H_2O]$. Pour éviter des discontinuités dans les concentrations des hydrates de proton, il faut faire d'autres estimations et considérer les équilibres :



Par hypothèse $K_{114} > K_{113} > K_{112} > K_{111}$

De plus dans H_2SO_4 dilué, $SO_4^{=}$ intervient :



H^+ est choisi pour que $K_{118} > K_{117} > K_{116} > K_{115}$ et $[H^+ (H_2O)_n] > 0$

Les résultats numériques sont obtenus par calcul sur ordinateur. Il faut cependant faire intervenir par la suite d'autres constantes d'équilibre impliquant les formes $H_{11}O_5^+$ jusqu'à $H_{21}O_{10}^+$, quatre espèces de proton étant toujours considérées simultanément.

Les résultats numériques, s'ils arrivent à donner une idée juste de la solution sulfurique aqueuse, ne sont pas exploitables quantitativement. En effet on obtient généralement un couple de valeurs pour la concentration en hydrate de proton voulue et on n'a aucun critère pour choisir entre les deux.

VII.1.5. Propriétés thermodynamiques des solutions sulfuriques aqueuses.

Elles ont déterminé par Giaque, Hornung, Kunzler et Rubin (85) pour des acides sulfuriques de concentration comprise entre 9 et 100 % poids. Les tableaux de valeurs suivantes sont publiés :

① indice eau : $F_{1,0} - F_1$, L_1 , S_1 à $T = 25^\circ\text{C}$

② indice acide: $F_{2,0} - F_2$, L_2 , S_2
sulfurique

F désigne l'énergie libre, L la chaleur molaire partielle et S l'entropie.

On en tire $a_{\text{H}_2\text{O}}$ par $\Delta F_1 = - RT \log_e a_{\text{H}_2\text{O}}$ [118]

et $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ par $\Delta F_2 = - RT \log_e a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ [119]

VII.1.6. Tableaux de valeurs

Dans le tableau XLII on a porté les résultats des calculs de Wyatt (28) (29) illustrés graphiquement par la figure 27. Dans le tableau XLIII on a rassemblé les données de Young (83) (84), de Giaque (85) ainsi que quelques autres propriétés (h_o et $-H_o$). La figure 28 illustre les résultats de Young.

TABLEAU XLII

COMPOSITION DE L'ACIDE SULFURIQUE AQUEUX A 25°C : CALCULS DE WYATT (28) (29)

H_2SO_4 % poids	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ moles/l	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ moles/l	$[\text{HSO}_4^-]$ moles/l	$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{SO}_4)]$ moles/l	$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})]$ moles/l	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{st}}$ moles/l	$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{st}}$ moles/l
79,7	0,284	7,856	13,639	0,075	5,707	14,0	19,428
81,4	0,505	9,337	13,75	0,165	4,247	14,421	17,955
83,3	0,986	10,479	13,559	0,361	2,718	14,906	16,284
84,5	1,407	10,79	13,282	0,542	1,95	15,232	15,224
85,7	1,989	10,689	12,781	0,766	1,326	15,537	14,126
87,0	2,777	10,165	12,046	1,043	0,837	15,866	12,918
88,3	3,694	9,338	11,173	1,321	0,514	16,188	11,687
89,5	4,716	8,35	10,217	1,556	0,305	16,484	10,537
93,2	8,541	4,94	6,884	1,899	0,046	17,325	6,888
94,8	10,614	3,50	5,283	1,764	0,015	17,661	5,268
96,5	12,992	2,185	3,595	1,407	0,003	17,993	3,555
98,2	15,662	1,007	1,832	0,824	-	18,319	1,829

st : stoéchiométrique

On a porté aussi sur la figure 27 (courbes en pointillé) les valeurs de $[\text{HSO}_4^-]$ et de $[\text{total H}^+]$ de Young (83) (84). On constate que pour $[\text{HSO}_4^-]$ l'accord entre les deux séries de travaux n'est excellent que pour des concentrations en acide sulfurique supérieures à 93 %. Par contre $[\text{total H}^+]$ de Young diffère notablement de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ de Wyatt, et ce sur tout le domaine de concentration en acide sulfurique étudié.

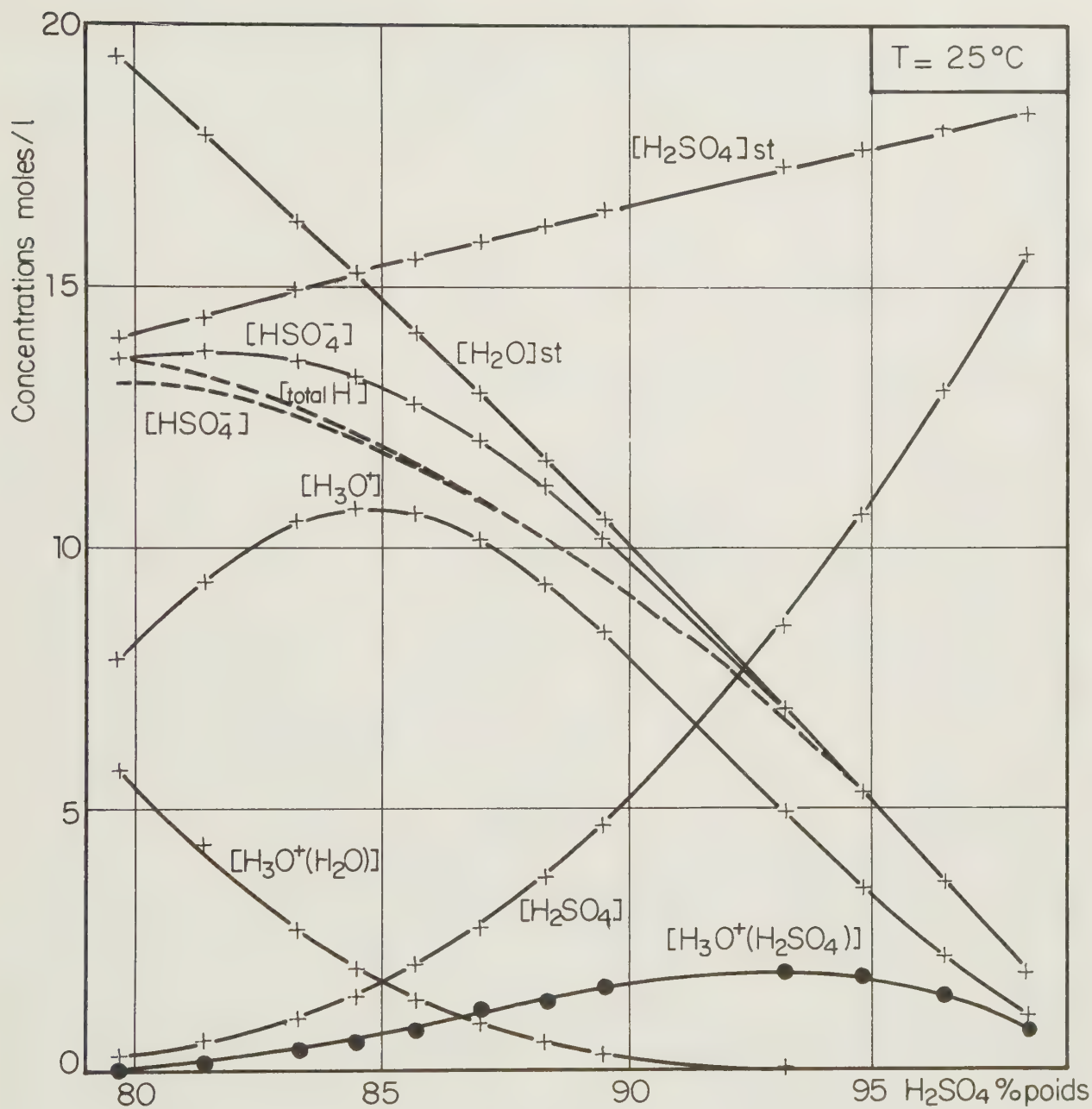


Fig.27. COMPOSITION DE L'ACIDE SULFURIQUE

WYATT, (28)(29) : Courbes en traits pleins

VALEURS DE [TOTAL H⁺] ET [HSO₄⁻]

YOUNG, (83)(84): Courbes en pointillés

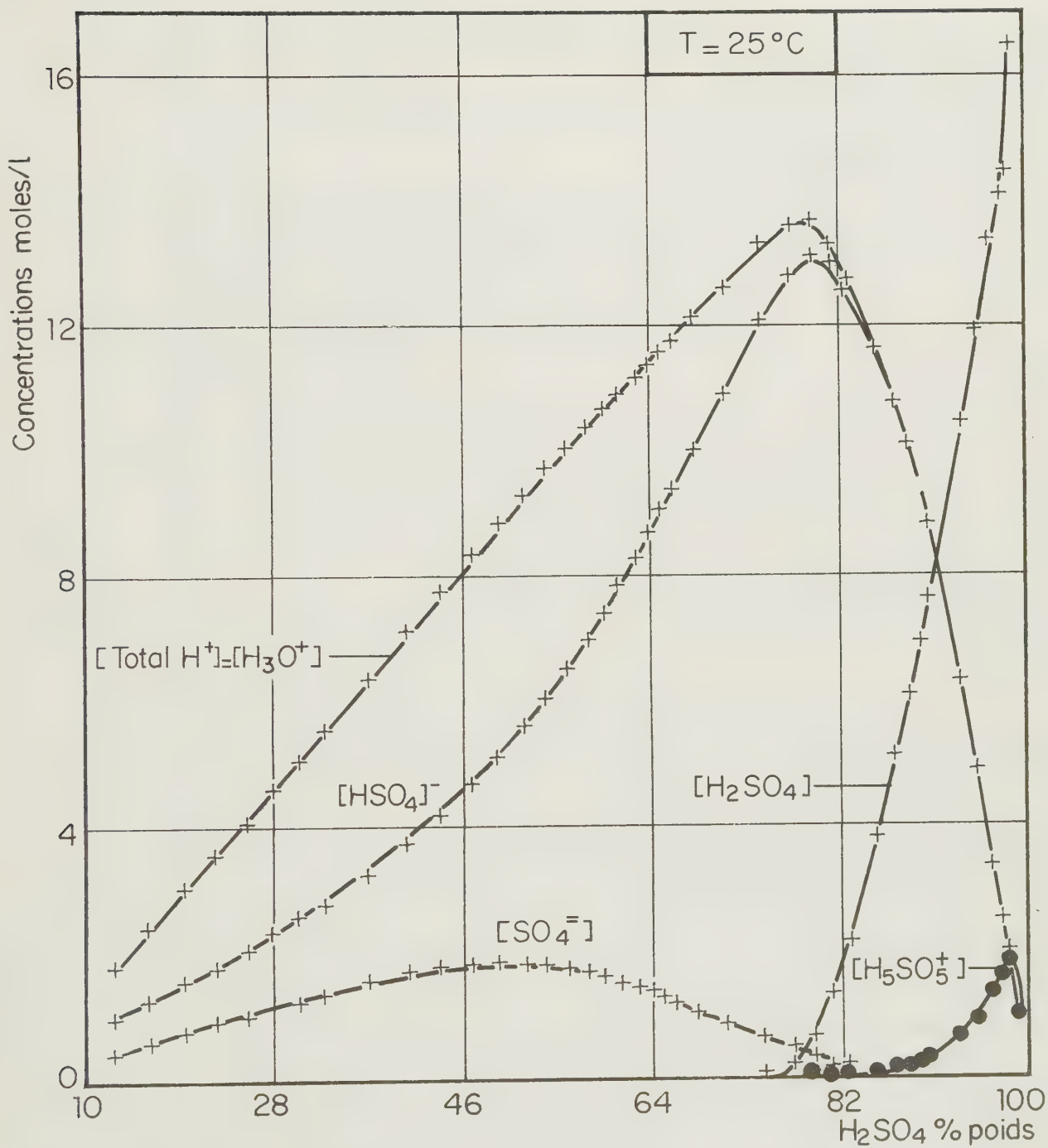


Fig.28.COMPOSITION DE L'ACIDE SULFURIQUE
(Young 83, 84)

TABLEAU XLIII

COMPOSITION DE L'ACIDE SULFURIQUE (YOUNG) ET PROPRIETES THERMODYNAMIQUES A 25°C (GIAUQUE)

H_2SO_4 % poids	m molarité	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	h_o	$-H_o$	total H^+	$[\text{SO}_4^{2-}]$ moles/l	$[\text{HSO}_4^-]$ moles/l	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$	H_2SO_5^+
22,734	3	0,8514	$9,12 \cdot 10^{-11}$	17,5	1,243	3,58	0,90	1,78		
25,555	3,5	0,8169	$1,74 \cdot 10^{-10}$	27,1	1,433	4,08	1,01	2,06		
28,177	4	0,78	$3,63 \cdot 10^{-10}$	40,6	1,608	4,59	1,14	2,31		
30,621	4,5	0,7421	$7,25 \cdot 10^{-9}$	59,8	1,777	5,06	1,25	2,56		
32,904	5	0,7035	$1,41 \cdot 10^{-9}$	87,0	1,939	5,52	1,36	2,79		
37,047	6	0,6257	$4,36 \cdot 10^{-8}$	152	2,182	6,35	1,54	3,27		
40,708	7	0,5503	$1,29 \cdot 10^{-8}$	301	2,479	7,10	1,69	3,73		
43,966	8	0,4806	$3,47 \cdot 10^{-8}$	565	2,752	7,76	1,78	4,20		
46,885	9	0,4175	$8,71 \cdot 10^{-7}$	$1,08 \cdot 10^{+3}$	3,033	8,34	1,84	4,67		
49,515	10	0,3611	$2,14 \cdot 10^{-7}$	2,08 10^3	3,318	8,86	1,86	5,14		
51,897	11	0,3113	$4,9 \cdot 10^{-7}$	3,71 10^3	3,570	9,31	1,85	5,61		
54,064	12	0,2678	$9,55 \cdot 10^{-7}$	6,38 10^3	3,805	9,71	1,82	6,08		
56,045	13	0,2303	$1,82 \cdot 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^4$	4,017	10,06	1,77	6,53		
57,861	14	0,198	$3,47 \cdot 10^{-6}$	$1,64 \cdot 10^4$	4,215	10,38	1,70	6,98		
59,534	15	0,1701	$6,03 \cdot 10^{-6}$	$2,54 \cdot 10^4$	4,405	10,66	1,62	7,41		
61,078	16	0,1462	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$3,84 \cdot 10^4$	4,584	10,91	1,54	7,84		
62,51	17	0,1255	$1,74 \cdot 10^{-5}$	$5,87 \cdot 10^4$	4,764	11,14	1,45	8,25		
63,839	18	0,1077	$3,63 \cdot 10^{-5}$	$8,49 \cdot 10^4$	4,929	11,35	1,36	8,64		
65,077	19	$9,233 \cdot 10^{-2}$	$4,36 \cdot 10^{-5}$	$1,21 \cdot 10^5$	5,083	11,55	1,27	9,02		
66,23	20	$7,929 \cdot 10^{-2}$	$6,76 \cdot 10^{-5}$	$1,73 \cdot 10^5$	5,238	11,73	1,18	9,38		
68,331	22	$5,906 \cdot 10^{-2}$	$1,51 \cdot 10^{-4}$	$3,52 \cdot 10^5$	5,546	12,08	1,03	10,03		
71,03	25	$3,799 \cdot 10^{-2}$	$4,17 \cdot 10^{-4}$	$8,77 \cdot 10^5$	5,943	12,55	0,84	10,88		
74,634	30	$1,937 \cdot 10^{-2}$	$1,66 \cdot 10^{-3}$	$3,13 \cdot 10^6$	6,496	13,24	0,61	12,02	0,00	0,00
77,44	35	$1,042 \cdot 10^{-2}$	$3,31 \cdot 10^{-3}$	$8,59 \cdot 10^6$	6,934	13,58	0,41	12,77	0,19	0,19
79,688	40	$5,09 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,94 \cdot 10^7$	7,288	13,64	0,27	13,10	0,59	0,006
81,528	45	$3,53 \cdot 10^{-3}$	$2,24 \cdot 10^{-2}$	$3,87 \cdot 10^7$	7,588	13,24	0,16	12,93	1,36	0,01
83,062	50	$2,23 \cdot 10^{-3}$	$3,63 \cdot 10^{-2}$	$6,79 \cdot 10^8$	7,832	12,73	0,08	12,57	2,19	0,02
85,475	60	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$7,95 \cdot 10^{-2}$	$1,62 \cdot 10^8$	8,209	11,63		11,59	3,82	0,05
87,286	70	$5,80 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-1}$	$3,16 \cdot 10^8$	8,500	10,75		10,74	5,10	0,10
88,695	80	$3,61 \cdot 10^{-4}$	0,1903	$5,27 \cdot 10^8$	8,722	10,05		10,05	6,08	0,16
89,824	90	$2,47 \cdot 10^{-4}$	0,240	$7,87 \cdot 10^9$	8,896	9,40		9,40	6,94	0,22
90,747	100	$1,79 \cdot 10^{-4}$	0,2755	$1,14 \cdot 10^9$	9,057	8,79		8,79	7,69	0,29
93,635	150	$6,27 \cdot 10^{-5}$	0,468	$3,94 \cdot 10^9$	9,596	6,34		6,34	10,45	0,63
95,15	200	$3,20 \cdot 10^{-5}$	0,589	$7,53 \cdot 10^9$	9,877	4,89		4,89	11,91	0,94
96,713	300	$1,38 \cdot 10^{-5}$	0,725	$1,47 \cdot 10^{10}$	10,167	3,34		3,34	13,37	1,34
97,514	400	$7,87 \cdot 10^{-6}$	0,795	$2,06 \cdot 10^{10}$	10,314	2,52		2,52	14,04	1,64
98,001	500	$5,20 \cdot 10^{-6}$	0,832	$2,57 \cdot 10^{10}$	10,410	2,03		2,03	14,42	1,85
98,99	1000	$1,50 \cdot 10^{-6}$	0,965	$4,90 \cdot 10^{10}$	10,690	1,02		1,02	16,44	1,00
Réf.		(85)	(85)	(86) (101)	(86)	(83) (84)	(83) (84)	(83) (84)	(83) (84)	(83) (84)

VII.2. CALCUL DES ACTIVITES DES ENTITES SULFONANTES

On a vu précédemment que l'influence de l'acidité sur la vitesse de sulfonation se traduisait par des corrélations du type :

$$\log_{10} k_{\text{exp}} = f(\log_{10} a_x)$$

a : activité

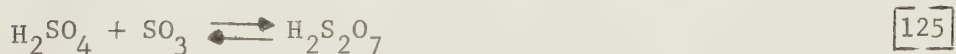
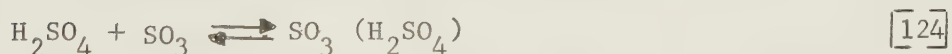
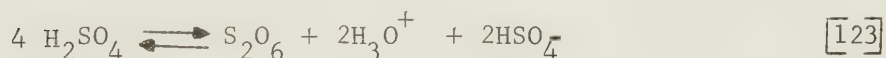
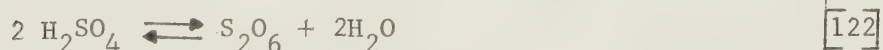
x : entité sulfonante

Le calcul de a_x peut se faire par deux méthodes.

VII.2.1. Première méthode

Cette méthode a été utilisée par Cerfontain et Kaandorp (20) (21), lesquels se servent principalement des données de Wyatt pour calculer les concentrations des entités suivantes : SO_3 , SO_3H^+ , S_2O_6 , $\text{SO}_3(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ou $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Toutes ces concentrations sont reliées par les équilibres ci-après :



d'où :

$$[\text{SO}_3] = K_{120} \frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]}{f_{\text{H}_2\text{SO}_4}/a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot f_{\text{SO}_3}} \quad [127]$$

$$[\text{SO}_3] = K_{121} \frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]^2}{f_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2 / [\text{HSO}_4^-] [\text{H}_3\text{O}^+]} \frac{f_{\text{HSO}_4^-} f_{\text{H}_3\text{O}^+}}{f_{\text{SO}_3}} \quad [128]$$

$$[\text{S}_2\text{O}_6] = K_{122} \frac{[\text{SO}_3]^2}{f_{\text{S}_2\text{O}_6} / f_{\text{SO}_3} \cdot K_{120}^2} \quad [129]$$

$$\left[\text{SO}_3 \right] \left[\text{H}_2\text{SO}_4 \right] = \left[\text{SO}_3 \right] \left[\text{H}_2\text{SO}_4 \right] f_{\text{SO}_3} \cdot f_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot K_{124} / f_{\text{SO}_3} (\text{H}_2\text{SO}_4) \quad [130]$$

$$\left[\text{SO}_3\text{H}^+ \right] = K_{126} \cdot \left[\text{H}_2\text{SO}_4 \right]^3 f_{\text{H}_2\text{SO}_4}^3 / \left[\text{HSO}_4^- \right]^2 \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right] f_{\text{HSO}_4^-}^2 f_{\text{H}_3\text{O}^+} f_{\text{SO}_3\text{H}^+}$$

$$\left[\text{SO}_3\text{H}^+ \right] = \text{SO}_3 \cdot h_o \cdot f_{\text{SO}_3} / f_{\text{SO}_3\text{H}^+} \quad [131]$$

K = constante d'équilibre

f_x = coefficient d'activité de l'espèce X.

Les auteurs postulent alors que le rapport des coefficients d'activité est constant et que les constantes K sont égales à 1, ce qui donne finalement les concentrations des entités sulfonantes en valeur relative par deux voies différentes :

. Dans la première $[\text{SO}_3]$ est calculé par l'équation [128], les données de Wyatt étant utilisées par ailleurs.

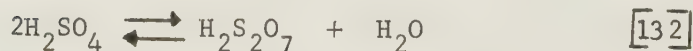
. Dans la seconde $[\text{SO}_3]$ est calculé par l'équation [127], en utilisant les $a_{\text{H}_2\text{O}}$ de Giaque (85).

Cette méthode donne des valeurs de concentrations, et non des activités. Son emploi est limité au domaine 80 - 98 % d'acidité.

VII.2.2. Seconde méthode

Elle a été imaginée par Kort et Cerfontain (23).

. Calcul de $a_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}$ l'équation de départ est :



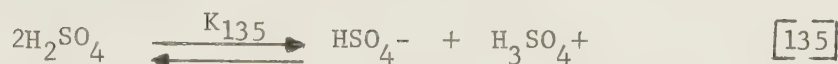
d'où $a_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7} = K_{132} \cdot a_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2 / a_{\text{H}_2\text{O}}$ [133]

On obtient $a_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}$ en valeur relative en posant $K_{132} = 1$

Finalement $\log a_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7} = 2 \log a_{\text{H}_2\text{SO}_4} - \log a_{\text{H}_2\text{O}}$ [134]

$a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ et $a_{\text{H}_2\text{O}}$ sont les valeurs des activités de l'acide sulfurique et de l'eau mesurées par Giaque (85). Ce calcul, pouvant être considéré comme sûr, est celui qui a été utilisé dans cette thèse.

. Calcul de $a_{H_3SO_4^+}$ L'équilibre de référence est :



avec

$$a_{H_3SO_4^+} = K_{135} \cdot a_{H_2SO_4}^2 / a_{HSO_4^-} \quad [136]$$

Faisant $K_{135} = 1$, on obtient de même $a_{H_3SO_4^+}$ en valeur relative par :

$$\log a_{H_3SO_4^+} = 2 \log a_{H_2SO_4} - \log a_{HSO_4^-} \quad [137]$$

Ici apparaît une difficulté, car $a_{HSO_4^-}$ est inconnu. On procède alors indirectement en introduisant une inconnue supplémentaire $a_{H_3O^+}$ par le système d'équations :

$$\begin{cases} a_{H_3O^+} \cdot a_{HSO_4^-} = a_{H_2O} \cdot a_{H_2SO_4} \\ a_{H_3O^+} / a_{HSO_4^-} = [H_3O^+] / [HSO_4^-] \end{cases} \quad [138]$$

Il s'agit en réalité de proportions où le coefficient de proportionnalité est posé égal à l'unité. Pour résoudre ce système il faut connaître $[H_3O^+]$ et $[HSO_4^-]$

α) valeurs de $[HSO_4^-]$:

$80 < H_2SO_4 < 98$ % : Cerfontain a utilisé les données de Wyatt (28) (29)

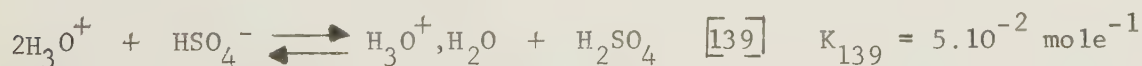
$70 < H_2SO_4 < 80$ % : données de Young et Maranville (83)

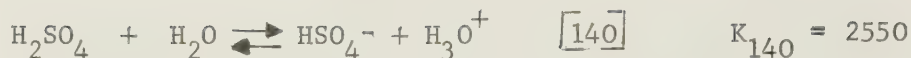
En réalité, comme il n'y a pas de continuité entre ces deux séries de valeurs, les données de Wyatt ont été extrapolés suivant un critère inconnu.

β) valeurs de $[H_3O^+]$: ont été utilisées

$80 < H_2SO_4 < 98$ % : les valeurs de $[H_3O^+]$ déduites des travaux de Wyatt.

$75 < H_2SO_4 < 80$ % : les données de Wyatt extrapolées mathématiquement à partir des équilibres suivants :





Par addition de ces deux équilibres, il vient :



D'où le système d'équations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = K_{141} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} \\ \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{O}] + [\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{SO}_4]} = \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{=}] } \end{array} \right. \quad [142]$$

Connaissant les valeurs de $[\text{HSO}_4^-]$, $[\text{SO}_4^{=}]$, $[\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{SO}_4]$ mesurées par Young et Maranville (83), les valeurs de $a_{\text{H}_2\text{O}}$ mesurées par Giaque (85), on résout ce système de deux équations à deux inconnues.

$70 < \text{H}_2\text{SO}_4 < 75 \%$: Dans cette région on détermine $[\text{H}_3\text{O}^+]$ comme étant proportionnel à $a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{H}_2\text{SO}_4} / [\text{HSO}_4^-]$ [143].

Le calcul de $a_{\text{H}_3\text{SO}_4^+}$ est maintenant possible ; il n'en demeure pas moins relativement criticable.

Dans le tableau XLIV on a reporté les valeurs de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{HSO}_4^-]$ calculées comme indiqué ci-dessus.

TABLEAU XLIV

VALEURS DE $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ET $[\text{HSO}_4^-]$ EN MILIEU SULFURIQUE CONCENTRE

H_2SO_4 % poids	$[\text{HSO}_4^-]$ mole/l	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ mole/l
98,2	1,832 données Wyatt (28) (29)	1,007 données Wyatt (28) (29)
96,5	3,595 "	2,185 "
94,8	5,283 "	3,50 "
93,2	6,884 "	4,94 "
89,5	10,212 "	8,35 "
88,3	11,173 "	9,338 "
87,0	12,046 "	10,165 "
85,7	12,781 "	10,689 "
84,5	13,282 "	10,79 "
83,3	13,559 "	10,479 "
81,4	13,75 "	9,337 "
79,7	13,639 "	7,856 "
79	13,49 Extrapolation	7,585 Extrapolation
78	13,49 "	6,76 "
77	13,20 "	5,89 "
76	12,89 "	5,13 "
75	12,58 "	4,365 "
74	12,30 "	3,8 Proportionnalité [143]
73	12,02 "	3,235 "
72	11,49 "	2,755 "
71	10,97 "	2,29 "
70	10,72 "	1,95 "

VII.2.3. Variation avec la température des activités des entités sulfonantes

Calculant comme vu précédemment $\log a_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}$ et $\log a_{\text{H}_3\text{SO}_4^+}$, il est nécessaire de connaître ces valeurs à des températures différentes de 25°C, en l'occurrence 40 et 85°C. Pour cela il faut calculer $a_{\text{H}_2\text{O}}$, $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ et $a_{\text{HSO}_4^-}$ à $T > 25^\circ\text{C}$.

Calcul de $a_{\text{H}_2\text{O}}$ et $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ à $T > 25^\circ\text{C}$

Ce calcul se fait à partir des tables de Giauque (85). Si 1 est l'indice se rapportant à l'eau et 2 celui se rapportant à l'acide sulfurique, on remarque que les tables de Giauque donnent, pour chaque concentration en acide à $T = 298,15^\circ\text{K}$.

$\Delta F = F_1 - F_{1,0}$ (énergie libre), S_1 et $S_{1,0}$ (entropie), l'indice $_0$ se rapportant à l'eau pure. On calcule $S_1 - S_{1,0}$ puis $H_1 - H_{1,0}$ par

$$H_1 - H_{1,0} = (F_1 - F_{1,0}) + T (S_1 - S_{1,0}) \quad [144]$$

Par ailleurs on trouve :

C_{p1} , $C_{p1,0}$, dC_{p1}/dT , $dC_{p1,0}/dT$: chaleurs spécifiques de l'eau en mélange sulfurique et de l'eau pure, et leurs coefficients de variation avec la température. Ces chaleurs spécifiques peuvent se mettre sous la forme :

$$C_p = C_{p1} + \frac{dC_{p1}}{dT} (T - 298,15) \quad [145]$$

Par résolution elles se mettent sous la forme classique :

$$C_{p1} = \alpha_1 + \beta_1 \cdot T \quad [146]$$

$$C_{p1,0} = \alpha_{1,0} + \beta_{1,0} \cdot T \quad [147]$$

Soit T' la température désirée. Appliquant les lois de la thermodynamique $dH = C_p dT$ et $dS = C_p dT/T$, on calcule :

$$S'_1 - S'_{1,0} = S_1 - S_{1,0} + (\alpha_1 - \alpha_{1,0}) 2,3 \cdot \log \frac{T'}{298,15} + (\beta_1 - \beta_{1,0}) (T' - 298,15) \quad [148]$$

$$H'_1 - H'_{1,0} = H_1 - H_{1,0} + (d_1 - d_{1,0}) (T' - 298,15) + \frac{(\beta_1 - \beta_{1,0})}{2} (T'^2 - 298,15^2) \quad [149]$$

On revient à $F'_1 - F'_{1,0}$ par $F'_1 - F'_{1,0} = H'_1 - H'_{1,0} - T' (S'_1 - S'_{1,0}) \quad [150]$

Sachant que $F'_1 = F'_{1,0} + RT' \log a'_1 \quad [151]$

Il vient : $\log a'_1 = F'_1 - F'_{1,0} / 4,575 \quad T' \quad [152]$

Ce calcul est applicable aussi à l'acide sulfurique (indice₂).
Pour $a_{\text{HSO}_4^-}$ une méthode analogue est possible, mais vu les hypothèses faites pour la détermination de $a_{\text{HSO}_4^-}$, cela semble superflu.

On calcule alors comme vu précédemment :

$$\log a_{\text{H}_2\text{S}_{2,07}} = 2 \log a_{\text{H}_2\text{SO}_4} - \log a_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\log a_{\text{H}_3\text{SO}_4^+} = 2 \log a_{\text{H}_2\text{SO}_4} - \log a_{\text{HSO}_4^-}$$

Toutes ces valeurs à 25°C, 40°C et 85°C ont été rapportées dans le tableau XLV.

TABLEAU XLV

VALEURS DES ACTIVITES DES ENTITES SULFONANTES A 25, 40 ET 85°C

H_2SO_4 % poids	$\log a_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}$			$\log a_{\text{H}_3\text{SO}_4^+} + 6,2$		
	25°C	40°C	85°C	25°C	40°C	85°C
98	5,12	4,88	4,26	5,49	5,48	5,46
97	4,68	4,46	3,90	5,26	5,26	5,24
96	4,32	4,11	3,60	5,07	5,08	5,08
95	3,99	3,80	3,33	4,88	4,90	4,91
94	3,67	3,50	3,06	4,71	4,73	4,78
93	3,38	3,22	2,82	4,55	4,58	4,65
92	3,06	2,91	2,55	4,35	4,38	4,48
91	2,77	2,64	2,31	4,18	4,22	4,33
90	2,43	2,31	2,02	3,97	4,03	4,17
89	2,11	2,01	1,76	3,76	3,83	3,99
88	1,74	1,66	1,45	3,52	3,60	3,79
87	1,38	1,31	1,15	3,29	3,38	3,61
86	0,99	0,94	0,82	3,04	3,14	3,40
85	0,59	0,56	0,49	2,77	2,88	3,17
84	0,18	0,17	0,15	2,48	2,61	2,93
83	-0,24	-0,23	-0,20	2,19	2,33	2,68
82	-0,67	-0,64	-0,56	1,89	2,04	2,44
81	-1,11	-1,06	-0,92	1,56	1,73	2,15
80	-1,55	-1,47	-1,29	1,24	1,42	1,88
79	-1,99	-1,89	-1,66	0,93	1,13	1,61
78	-2,42	-2,30	-2,01	0,61	0,82	1,34
77	-2,86	-2,72	-2,38	0,28	0,50	1,05
76	-3,28	-3,12	-2,73	-0,03	0,21	0,80
75	-3,69	-3,51	-3,07	-0,34	-0,09	0,52
74	-4,12	-3,92	-3,43	-0,67	-0,40	0,25
73	-4,53	-4,31	-3,77	-0,98	-0,70	-0,02
72	-4,95	-4,71	-4,12	-1,30	-1,01	-0,28
71	-5,34	-5,08	-4,45	-1,60	-1,29	-0,54
70	-5,75	-5,48	-4,79	-1,93	-1,61	-0,82

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Y.I. LEITMAN, M.S. PEVZNER
J. Appl. Chem. (U.R.S.S.), 1959, 32, 1881.
- (2) Pr.H. WIEGAND, R. LAFAY
Rapport I.F.P. n° 13701, septembre 1966.
- (3) FEDERAL GERMAN REP PATENT
1, 185, 599
- (4) FEDERAL GERMAN REP PATENT
1, 189, 058
- (5) G. BOURJOL
Chim. et Ind., 1957, 78, 214.
- (6) UNITED STATES PATENT OFFICE
2, 688, 644.
- (7) UNITED STATES PATENT OFFICE
2, 511, 711.
- (8) UNITED STATES PATENT OFFICE
2, 880, 253.
- (9) UNITED STATES PATENT OFFICE
2, 943, 121.
- (10) UNITED STATES PATENT OFFICE
2, 519, 336.
- (11) UNITED STATES PATENT OFFICE
2, 848, 483.
- (12) UNITED STATES PATENT OFFICE
2, 585, 525.
- (13) J.C. MACAIRE, E. DIAB
Rapport I.F.P. n° 14755, juin 1967.
- (14) E.E. GILBERT
"The Chemistry of petroleum hydrocarbons"
Book Division Reinhold Publishing Corporation, New York, B.T. Brooks,
S.S. Kurtz, C.E. Boord, L. Schmerling Ed., Vol III, 1955, 611.

- (15) F.J. STUBBS, C.D. WILLIAMS, C.N. HINSHELWOOD
J. Chem. Soc., 1948, 1065
- (16) O.I. KACHURIN, A.A. SPRYSKOV, E.V. KOVALENKO
Chem. Technol. Inst.
Ivanova Isv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim.i. Khim. Tekhnol,
1963, 6, 425 ; Chem. Abstr., 1963, 59, 7337a, 13781 f.
- (17) O.I. KACHURIN, A.A. SPRYSKOV, Tr. Vses. Mezhvuz. Nauchn.
Tekhn. Konf. po Vopr. Sinteza i Primeneniya Organ.
Krasitelei, 1961, 87 ; Chem. Abstr., 1964, 61, 1723
- (18) E.D. HUGHES, D.A. DAVENPORT cité par C.K. INGOLD
"Structure and Mecanism in Organic Chemistry", Cornell University
Press, Ithaca, N.Y., 1953, 299
- (19) O.I. KACHURIN, Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. i. Khim.
Tekhnol, 1965, 8, 945 ; Chem. Abstr., 1966, 64, 17372 g.
- (20) A.W. KAANDORP, H. CERFONTAIN, F.L.J. SIXMA
Rec. Trav. Chim., 1962, 81, 969.
- (21) A. W. KAANDORP
Thèse, Université d'Amsterdam, 1963, 15.
- (22) C.W.F. KORT, H. CERFONTAIN
Rec. Trav. Chim., 1967, 86, 865
- (23) C.W.F. KORT, H. CERFONTAIN
Rec. Trav. Chim., 1968, 87, 24
- (24) H. MARTINSEN
Z. Physik. Chem., 1908, 62, 713
- (25) K. LAUER, R. ODA
J. Prakt. Chem., 1935, 142, 258.
- (26) K. LAUER, K. IRI
J. Prakt. Chem., 1936, 145, 281.
- (27) W.A. COWDREY, D.S. DAVIES
J. Chem. Soc., 1949, 1871.
- (28) P.A.H. WYATT
Trans. Faraday. Soc., 1960, 56, 490.
- (29) P.A.H. WYATT
Discussions Faraday Soc., 1957, 24, 162.

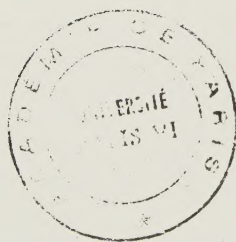
- (30) V. GOLD, D.P.N. SATCHELL
J. Chem. Soc., 1956, 1635.
- (31) M. KILPATRICK, M.W. MEYER, M.L. KILPATRICK
J. Phys. Chem., 1960, 64, 1433.
- (32) V. GOLD, D.P.N. SATCHELL
J. Chem. Soc., 1955, 3619.
- (33) C. EABORN, R. TAYLOR
J. Phys. Soc., 1960, 3301.
- (34) M. KILPATRICK, M.W. MEYER, M.L. KILPATRICK
J. Phys. Chem., 1961, 65, 530.
- (35) M. KILPATRICK, M.W. MEYER, M.L. KILPATRICK
J. Phys. Chem., 1961, 65, 1189.
- (36) M. KILPATRICK, M.W. MEYER, M.L. KILPATRICK
J. Phys. Chem., 1961, 65, 1312.
- (37) C.W.F. KORT, H. CERFONTAIN
Rec. Trav. Chim., 1969, 88, 860.
- (38) H. CERFONTAIN, F.L.J. SIXMA, L. VOLLBRACHT
Rec. Trav. Chim., 1963, 82, 659.
- (39) L. VOLLBRACHT
Thèse, Université d'Amsterdam, 1962.
- (40) F.E. CONDON
J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 1963.
- (41) L.M. STOCK, H.C. BROWN, cité par V. GOLD
"Advances in Physical Organic Chemistry"
Academic Press, Inc, London, Vol.1, 1963, 35.
- (42) H. CERFONTAIN
"Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and Desulfonation"
John Wiley and Sons, New-York, 1968, chapitre II.
- (43) A. FREUND
Ann. Chem., 1861, 120, 80.
- (44) H. ARMSTRONG, A. FIELD
Ber. , 1874, 7, 406.
- (45) H. ARMSTRONG, A. MILLER
J.Chem. Soc., 1884, 45, 148.
- (46) L. VOLLBRACHT, H. CERFONTAIN, F.L.J. SIXMA
Rec. Trav. Chim., 1961, 80, 11.

- (47) J. CRAFTS
Ber., 1901, 34, 1360.
- (48) J. CRAFTS
Bull. Soc. Chim. France, 1907, 1, 917.
- (49) J. PINNOW
Z. Electrochem., 1915, 21, 380.
- (50) J. PINNOW
Z. Electrochem., 1917, 23, 243.
- (51) R. LANTZ
Bull. Soc. Chim. France, 1945, 12, 253.
- (52) R. LANTZ
Bull. Soc. France, 1945, 12, 1004.
- (53) F.A. LONG, M.A. PAUL
Chem. Revs., 1957, 57, 935.
- (54) L. MELANDER, PH.C. MYHRRE
Arkiv Kemi, 1959, 13, 507.
- (55) A.A. SPRYSKOV, N.A. OVSYANSKINA
Sbornik Statei Obschei Khim., 1953, 2, 882.
- (56) Ya. I. LEITMAN, M.S. PEVZNER
J. Appl. Chem. U.R.S.S., 1959, 32, 2830.
- (57) Ya. I. LEITMAN, V.I. SOROKIN, I.V. TSELINGSKII
J. Appl. Chem. U.R.S.S., 1960, 33, 1853.
- (58) Ya. I. LEITMAN, I.N. DIYAROV
J. Appl. Chem. U.R.S.S., 1961, 34, 1770.
- (59) Ya. I. LEITMAN, I. N. DIYAROV
J. Appl. Chem. U.R.S.S., 1961, 34, 1828.
- (60) Ya. I. LEITMAN, I.N. DIYAROV
Prvizv. Benzola Vses. Nauchn. Issled. Inst.
Neftekhim. Protssessov. 1962, 216 ; Chem. Abstr., 1963, 59, 9755 h.
- (61) A.C.M. WANDERS
Thèse, Université d'Amsterdam, 1964.
- (62) A.C.M. WANDERS, H. CERFONTAIN
Rec. Trav. Chim., 1967, 86, 1199.
- (63) H. CERFONTAIN
"Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and Desulfonation"
John Wiley and Sons, New-York, 1968, chap. XII.

- (64) Y. MURAMOTO
Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi, 1960, 18, 388.
- (65) Y. MURAMOTO
Yuki Gosei Kagaku Kyskaishi, 1960, 18, 644 ; Chem. Abstr., 1960, 54, 24992.
- (66) A.W. KAANDORP
Thèse, Université d'Amsterdam, 1963, 61.
- (67) A.W. KAANDORP, H. CERFONTAIN
Rec. Trav. Chim., 1969, 88, 725.
- (68) A.J. PRINSEN, H. CERFONTAIN
Rec. Trav. Chim., 1969, 88, 833.
- (69) J.V. MORTIMER, P.L. GENT
Anal. Chem., 1964, 36, 754.
- (70) Y. MURAMOTO
Kagaku to Kogyo. Osaka, 1960, 34, 25.
- (71) A.W. KAANDORP
Thèse, Université d'Amsterdam, 1963, 63.
- (72) H. CERFONTAIN
Rec. Trav. Chim., 1965, 84, 491.
- (73) H. CERFONTAIN, Miss A. TELDER
1965, 84, 545.
- (74) H. CERFONTAIN, A.W. KAANDORP, F.L.J. SIXMA
Rec. Trav. Chim., 1963, 82, 565.
- (75) A.W. KAANDORP
Thèse, Université d'Amsterdam, 1963, 45.
- (76) H. CERFONTAIN
Rec. Trav. Chim., 1961, 80, 296.
- (77) M. ESPEILLAC
Résultats non publiés.
- (78) J.R. KEEFE
Thèse, Université de Washington, 1964.
- (79) F. VAN DEN BUSCHE
Thèse, Paris, 1969.

- (80) D.S. NOYCE, M.D. SCHIAVELLI
J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 1020.
- (81) H.G. KUIVILA, K.V. NAHABEDIAN
J. Am. Chem. Soc., 1961, 83, 2159.
- (82) A.C.M. WANDERS, H. CERFONTAIN, C.W.F. KORT
Rec. Trav. Chim., 1967, 86, 301.
- (83) T.F. YOUNG, L.F. MARANVILLE, H.M.S. SMITH
"The Structure in Electrolytic Solutions"
W. Hamer Ed. Wiley, New York, 1959, chap.4.
- (84) T.F. YOUNG, G.E. WALRAVEN
Trans. Faraday Soc., 1961, 57, 34.
- (85) W.G. GIAUQUE, E.W. HORNUNG, J.E. KUNZLER, T.R. RUBIN
J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 62.
- (86) E. BROCK, ROBERTSON, H.B. DUNFORD
J. Am. Chem., 1964, 86, 5080.
- (87) L.P. HAMMETT, A.J. DEYRUP
J. Am. Chem. Soc., 1932, 54, 2721.
- (88) J. HORYNA
Collection Czech. Chem. Commun., 1959, 24, 2637, 1956 ; 1961, 27, 1324.
- (89) A.A. SPRYSKOV, N.A. OVSYANKINA
Zh. Obschch. Khim., 1951, 21, 1508, 1649. Chem. Abstr., 1952, 46, 252.
- (90) R.J. GILLESPIE, J.A. LEISTEN
Quart. Rev. (Londres), 1954, 8, 40.
- (91) R. LANTZ
Bull. Soc. Chim. France, 1935, 2092.
- (92) A. de BRUYN
Informations Chimie, 1968, 65, 83.
- (93) G.E. WALRAVEN, D.M. DODD
Trans. Faraday. Soc., 1961, 57, 1286.
- (94) P.A. GIGUERE, R. SAVOIE
Can. J. Chem., 1960, 38, 2467.

- (95) K. STOPPERKA
Z. Anorg. Allgem. Chem., 1966, 344, 263.
- (96) N.G. ZARACHNI, M.I. VINNIK
J. Phys. Chem., (U.R.S.S.), 1963, 37, 503.
- (97) R.J. GILLEPSIE, A.E. ROBINSON
Can. J. Chem., 1962, 40, 644.
- (98) H. ARNED, W. HAMER
J. Am. Chem. Soc., 1935, 57, 27.
- (99) M.A. PAUL, F.A. LONG
Chem. Revs., 1957, 57, 1.
- (100) M.J. JORGENSEN, D.R. HARTTER
J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 878.
- (101) E.M. ARNETT, G.W. MACH
J. Am. Chem. Soc., 1966, 88, 1177.



Vu et Approuvé

PARIS, le . 26 . MAI . 1971.

Le Président

de l'Université de PARIS VI

A handwritten signature in dark ink, consisting of several stylized, overlapping loops and strokes.

